
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907016 1











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1851.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

DREI UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRÜCKNER, HERMANN, OSANN, RITTHAUSEN, TH. SCHEERER,
SCHÖNBEIN, SCHWEIZER, STEIN, WAGNER.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des drei und funfzigsten Bandes
des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.





Die wasserhaltigen Glimmer dagegen umschliessen dr
Gruppen:

1. Pyrophyllite,
2. Margarite und
3. Chlorite.

Jede dieser Gruppen wird durch die stöchiometrische Con
stitution ihrer primitiven heromeren Moleküle charakterisirt.

A. Wasserfreie Glimmer.

1. Gemeine Glimmer.

Die wasserfreien Glimmer wurden bisher in drei Unterab
theilungen getheilt, nämlich in

einaxige oder 1. Magnesiaglimmer und in
zweiaxige od. 2. Kaliglimmer und
3. Lithonglimmer.

Es ist aber schon mehrseitig ausgesprochen worden, das
diese Eintheilung nicht länger haltbar sei. Denn es giebt Magnesia
glimmer, die sich optisch zweiaxig verhalten und optisch einaxig
Glimmer, die keine Magnesia enthalten. Auf der andern Seit
fand Brewster, dass die Blättchen des Lithonglimmers bal
optisch einaxig, bald zweiaxig waren, und zwar fand diess merk
würdiger Weise bei Blättchen eines und desselben Krystalls stat
Andere Beobachter weisen nach, dass Glimmer eines und des
selben Fundortes, von denen sich also annehmen lässt, dass si
nach denselben Proportionen zusammengesetzt waren, ein ver
schiedenes optisches Verhalten zeigten. Es sollen sogar Glimmer
blättchen vorkommen, die sich an verschiedenen Stellen optisc
verschieden verhalten.

Aus diesen Beobachtungen folgt offenbar, dass die Glimme
bei gleicher Zusammensetzung eine verschiedene Form anneh
men können, oder mit anderen Worten, dass sie dimorph seien
Auf der andern Seite giebt es Glimmer, die bei gleicher Forn
eine ganz verschiedene Mischung besitzen. In allen diesen Be
ziehungen zeigen die Glimmer die grössten Analogien mit de
Feldspathen. Eine ganz besondere Eigenthümlichkeit der Glim
mer ist es aber, dass einaxige und zweiaxige Glimmer i
einem Krystalle zusammen vorkommen können. Dieser Umstan
erklärt sich aus der Aehnlichkeit der Winkel der einaxigen un
der zweiaxigen Glimmer, die beide sechsseitige Tafeln mit Winkel

von 120° oder doch von nahe 120° bilden. Diese sechsseitigen Tafeln werden sich zu sechsseitigen Prismen von nahe 120° zusammenlegen können. Da aber die Neigung der Basis zur Axe in dem einen Fall rechtwinklig, in dem andern Falle aber schiefwinklig ist, so werden unter diesen Umständen niemals Prismen mit glatten Seitenflächen entstehen können, die sich denn auch bei den Glimmern so selten vorfinden.

Unter diesen Umständen dürfte es das Zweckmässigste sein, bei der systematischen Eintheilung der Glimmer ganz von ihrer Form und daher auch von ihrem optischen Verhalten abzusehen.

Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die Lithonglimmer eine andere heteromere Constitution haben als die Kaliglimmer, dass dagegen die Kaliglimmer dieselbe heteromere Constitution besitzen wie die Magnesiaglimmer, dass daher vom stöchiometrischen Standpunkte aus eine Trennung der Magnesiaglimmer und der Kaliglimmer nicht gerechtfertigt erscheint.

Die wasserfreien Glimmer zerfallen daher, wie schon oben angedeutet wurde, blos in zwei Gruppen, in gemeine Glimmer und in Lepidolithe.

Ein Umstand, der bei der Berechnung der Glimmer ganz besondere Schwierigkeiten hervorrief, ist ihr Gehalt an Fluor. In neuerer Zeit ist man aber fast allgemein zur Ansicht gelangt, dass das Fluor in den Glimmern Sauerstoff vertrete. Es kann sich daher nur noch darum handeln, ob dass Fluor gleichförmig den Sauerstoff aller Bestandtheile der Glimmer vertrete, also Doppelsalze von Fluorsilicaten mit $\mathrm{R\overline{Fl}}$ und $\mathrm{\overline{R}\overline{Fl}_3}$ bilde, oder ob es, wie manche Chlorverbindungen, nur mit den stärkeren Basen zu $\mathrm{R\overline{Fl}}$ verbunden, mit den Silicaten in Verbindung trete. Für beide Ansichten giebt es Analogien, beide Ansichten haben ihre Anhänger. Die erstere Ansicht vertritt namentlich Rammelsberg, der z. B. die Formel des Glimmers von Altenberg, nach Turners Analyse, wie folgt schreibt:

$$\left((3\,\mathrm{R\overline{Fl}} + \mathrm{Si\overline{Fl}_2}) + 6\,(\mathrm{\overline{R}\overline{Fl}_3} + \mathrm{Si\,\overline{Fl}_3}) + 25\,(\dot{\mathrm{R}}_3\,\dddot{\mathrm{Si}} + 6\,\overline{\ddot{\mathrm{R}}}\dddot{\mathrm{Si}})\right)$$

Die grosse Weitläuftigkeit dieser Formeln dürfte ihnen aber wenig Freunde verschaffen.

Bei der Unsicherheit der Ansichten über die Rolle, welche das Fluor in den Glimmern spielt, dürfte es am Einfachsten sein, die Formeln so zu schreiben, dass man sich das Fluor durch

Sauerstoff, dessen Stelle es doch unter allen Umständen vertritt, erfolgt denkt und den gefundenen procentischen Gehalt an Fluor oder Fluorwasserstoffsäure der Formel anhängt. So wäre die Formel des Glimmers von Broddbo nach H. Rose's Analyse $= (\dot{R}\ddot{Si}_2 + 2\,\ddot{\ddot{R}}_2\ddot{Si}_3) + 1{,}12\%\,HFl$; die des Lepidoliths von Chursdorf nach Gmelins Analyse $= (\dot{R}\ddot{Si} + \ddot{\ddot{R}}\ddot{Si}_2) + 5{,}06\,\%\,HFl$. —

In den meisten Fällen dürfte es ausreichen den Fluorgehalt der Glimmer ganz allgemein durch den Anhang $(\ldots) + \times\,Fl$ anzudeuten, da es offenbar für die Kenntniss der stöchiometrischen Constitution der Glimmer nicht wichtiger ist, zu wissen, wie viel Sauerstoff durch Fluor, als wie viel Talkerde durch Eisenoxydul u. s. w. vertreten wird.

Bei der Bezeichnung heteromerer Verbindungen durch Formeln ist aber noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen. Heteromere Verbindungen entstehen nämlich durch Zusammenkrystallisiren von zwei Verbindungen von gleicher Form aber von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Da nun die Proportionen, in denen sich die beiden primitiven heteromeren Moleküle vereinigen, sehr verschieden sein können, so müssen Reihen von secundären Verbindungen entstehen, deren Glieder alle verschiedene quantitative Zusammensetzung aber gleiche Form haben werden. Diese Verhältnisse müssen dann auch durch die Formeln der secundären Verbindungen angedeutet werden.

Die gewöhnliche Methode durch die Formeln die einfachsten Proportionen zwischen electropositiven und electronegativen Elementen oder Verbindungen auszudrücken, kann bei secundären heteromeren Körpern, die nicht als chemische Verbindungen, sondern als regelmässig gruppirte Molekülar-Aggregate zu betrachten sind, zu ganz falschen Auffassungen führen, die denn auch bisher der Hauptgrund waren, weshalb die Beziehungen zwischen Form und Mischung so viele Widersprüche zeigten.

Der Glimmer von Korosolik in Grönland giebt z. B. eben so wie viele andere Magnesiaglimmer, die Sauerstoffproportion von $\dot{R} : \ddot{\ddot{R}} : \ddot{Si} = 1 : 0{,}91 : 2{,}11$. Da dieses Verhältniss sehr nahe $= 1 : 1 : 2$ ist, so hat man denn auch angenommen, dass dieser Glimmer nach der Formel: $\dot{R}_3\ddot{Si}_2 + \ddot{\ddot{R}}\ddot{Si}$ zusammenge-

setzt sei. Diese Formel ist aber die des Granats; man konnte daher nicht einsehen, weshalb der Magnesiaglimmer eine andere Form wie der Granat hat. Untersucht man aber die stöchiometrische Constitution der Glimmer näher, so sieht man, dass ihre Sauerstoffproportionen eine Reihe bilden, die nach der Progression: 1 : 0,66 : 1,77) + m, n, o . . . (1 : 12 : 16) gebildet wird, und in welcher die Grössen m, n, o etc. zu einander in einfachen Verhältnissen stehen. Die Glieder (1 : 0,66 : 1,77) + × (1 : 12 : 16) geben aber niemals das Verhältniss von 1 : 1 : 2. Die Proportion, die diesen Zahlen am Nächsten kommt, ist = 1 : 0,87 : 2,03. Es ist nämlich 36 (1 : 0,66 : 1,77) + (1 : 12 : 16) $= \left(\frac{37 : 35,_7 : 79,_7}{37}\right)$ = 1 : 0,87 : 2,03. Die Magnesiaglimmer müssen daher nach dieser Proportion zusammengesetzt sein; sie bestehen daher aus 6 Atom eines Glimmers $= (3\dot{R}_3 \ddot{S}i_2 + 2\dddot{\bar{R}} \ddot{S}i) + \times \bar{F}l$ und 1 Atomen eines Glimmers $= \dot{R} \ddot{S}i_2 + 2\dddot{\bar{R}}_2 \ddot{S}i_3) + \times \bar{F}l$. Da nun beide primitive Glieder die Form des Glimmers haben, so muss auch die secundäre heteromere Verbindung dieselbe Form haben. Man sieht also, dass die heteromeren Formeln den grossen Vorzug haben, dass sie im Einklange mit der Form der Mineralien stehen.

Aber auch für die Nomenklatur der Glimmer und vieler anderer Mineralien erwachsen aus der Auffassung ihrer Zusammensetzung nach heteromeren Principien Vortheile. Man braucht nämlich nur für die heteromeren Gruppen Eigennamen und kann die einzelnen Glieder oder Species durch Brüche bezeichnen, die zugleich ihre stöchiometrische und heteromere Constitution scharf ausdrücken. Die Gruppe die uns hier beschäftigt, heisst also Glimmer. Die beiden primitiven heteromeren Moleküle bezeichne man mit A und B. Es dürfte zweckmässig sein, übereinzukommen, dass man stets die basischeren oder electropositiven Moleküle mit A und die mit überwiegender Säure oder die electronegativen Moleküle mit B bezeichnet. Wir hätten also A-Glimmer und B-Glimmer.

Die secundären Glimmer lassen sich nun auf die Weise durch Brüche bezeichnen, dass man der Zahl der basischen Moleküle die Function der Nenner, der Zahl der sauren Mole-

küle, die der Zähler überträgt. Auf diese Weise erhält m folgende Reihe:

		Sauerstoff-Proportionen in		
		$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$
A-Glimmer	= (a)	1 :	0,66 :	1,77
$^1/_{12}$ A-Glimmer	= (12a + b)	1 :	0,77 :	1,90
$^1/_6$ A-Glimmer	= (6 a + b)	1 :	0,87 :	2,03
$^1/_2$ A-Glimmer	= (2 a + b)	1 :	1,26 :	2,52
Einfach Glimm.	= (a + b)	—	— :	—
$^1/_1$ od. 2fach Gl.	= (a + 2b)	1 :	2,73 :	4,36
B-Glimmer	= (b)	1 :	12 :	16

Da wir bereits eine grosse Anzahl von Analysen von meinen Glimmern besitzen, so habe ich nicht nöthig geh eigene Untersuchungen derselben anzustellen. Nachstehe Tabelle hat daher nur den Zweck die Uebereinstimmung bekannten und anerkannt genauen Untersuchungen der Gli mer mit vorstehend entwickelten Ansichten darzuthun.

Gemeine Glimmer.

Name des Minerals.	Fundort.	Analytiker.	Chemische Formel.	Heterom. Formel.	Gefund. Sauerstoff-Proportionen. $\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	Berechnete Sauerstoff-Proportionen. $\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$
a) Magnesia-Glimmer.										
A-Glimmer	Jefferson-County New-York	Meizendorff	$(3\dot{R}_6\dddot{Si}_2+2\dddot{R}\dddot{Si})+\times Fl$	(a)	1	0,59	1,65	1	0,66	1,77
$^1/_{12}$ Glimmer	Baikalsee, Sibirien	H. Rose		(12 a+b)	1	0,77	1,88	1	0,77	1,90
do.	Sala, Schweden	Svanberg		do.	1	0,73	1,91	—	—	—
$^1/_6$ Glimmer od. Gem. Magnesia-Glimmer	Miask, Sibirien	v. Kobell		(6 a+b)	1	0,91	2,19	1	0,87	2,03
do.	Monroe, New-York	do.		do.	1	0,04	2,01	—	—	—
do.	Korosolik, Grönland	do.		do.	1	0,91	2,11	—	—	—
do.	Bodenmais, Baiern	do.		do.	1	1,07	2,07	—	—	—
do.	Vesuv (1axig)	Bromeis		do.	1	0,99	2,04	—	—	—
$^1/_2$ Glimmer	Vesuv (2axig)	Chodaeu		(2 a+b)	1	1,26	2,32	1	1,26	2,52
b) Eisen-Glimmer.										
2fach. Glimmer od. Lepidomelan	Persberg, Wermland	Soltmann		(a+2b)	1	3,12	4,43	1	2,73	4,36
do.	Abborfors, Finnland	Svanberg		do.	1	2,68	4,30	—	—	—
c) Kali-Glimmer.										
B-Glimmer oder Kali-Glimmer	Zscidovaez, Ungarn	Kassin	$(\dot{R}\dddot{Si}_2+2\dddot{R}_2\dddot{Si}_3)+\times Fl$	(b)	1	10,48	14,60	1	12	16
do.	Kimito, Finnland	H. Rose		do.	1	11,88	15,44	—	—	—
do.	Broddbo, Schweden	do.		do.	1	12,5	16,8	—	—	—
do.	Utö, Schweden	do.		do.	1	12,4	15,14	—	—	—
do.	Ochotzk, Sibirien	do.		do.	1	12,4	17,03	—	—	—
do.	Fahlun, Schweden	do.		do.	1	13,35	17,27	—	—	—

2. *Lepidolithe.*

Die Lepidolithe sind glimmerähnliche Mineralien, deren Sauerstoff-Proportionen aber nicht unbeträchtlich von denen der Reihe der gemeinen Glimmer abweichen. Die bis jetzt untersuchten Lepidolithe bestehen nämlich entweder aus einem der beiden primitiven heteromeren Moleküle:

$$a = (2\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\ddot{S}_2) + \times Fl,$$

$$b = (\dot{R}_2\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}_2) + \times Fl,$$

oder aus: (2a+b).

Was die Krystallform der Lepidolithe anbelangt, so nimmt man gewöhnlich an, dass sie dem 2- und 1-gliedrigen Systeme angehöre, mit einem Prisma von ungefähr 120°. Doch muss daran erinnert werden, dass es nach Brewster's Beobachtungen auch optisch einaxige Lepidolithe giebt. Man muss daher annehmen, dass die Lepidolithe, ebenso wie die gemeinen Glimmer, dimorph seien, nämlich 3- u. 1-axig und 2- u. 1-gliedrig, und dass beide Formen zusammen krystallisiren können. Die Lepidolithe enthalten Fluor und zwar gewöhnlich in noch grösserer Menge, als die gemeinen Glimmer. Dieses Fluor vertritt Sauerstoff. $\dot{R}$ enthält gewöhnlich viel Lithon; doch giebt es auch Lepidolithe, die kein Lithon enthalten, namentlich der Fuchsit oder Chromglimmer, der von Vauquelin untersuchte Nakrit aus den Alpen und ein von Rammelsberg beschriebenes weisses glimmerähnliches Mineral von unbekanntem Fundorte.

In Folge dieses nicht unwesentlichen Unterschiedes dürfte es zweckmässig sein, die Lepidolithe in zwei Gruppen zu theilen, nämlich in Kali-Lepidolithe, in denen $\dot{R}$ grösstentheils aus Kali besteht und in Lithon-Lepidolithe, in denen $\dot{R}$ grösstentheils aus Lithon gebildet wird.

Die gefundenen und berechneten Sauerstoff-Proportionen der Lepidolithe verhalten sich wie folgt:

Lepidolithe.

a) Kali-Lepidolithe.

Name	Fundort	Analytiker	Chemische Formel	Heteromere Formel	Gefund. Sauerst.-Proportionen			Berechn. Sauerst.-Proportionen		
					$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$
Fuchsit (Chromglimmer)	Zillerthal	Schafhäutl	$(2\dot{R}\ddot{S}i + \dddot{R}\ddot{S}i_2) + \times \dddot{F}l$	(a)	1	1,63	3,84	1	1,50	4
Nakrit	Alpen	Vauquelin		(2a + b)	1	2,70	5,78	1	3	6
Kali-Lepidolith	Unbekannt	Rammelsberg	$(\dot{R}_2\dddot{S}i + 4\dddot{R}\ddot{S}i_2) + \times \dddot{F}l$	(b)	1	5,90	9,20	1	6	9
b) Lithon-Lepidolithe.										
½ Lithon-Lepidolith	Chursdorf, Sachsen	Gmelin		(a + b)	1	2,89	5,94	1	3	6
do.	Utö, Schweden	Turner		do.	1	2,66	5,35	—	—	—
do.	Ural	do.		do.	1	2,74	5,42	—	—	—
do.	Jaschokowo b. Mursinsk	Rosales		do.	1	2,65	6,51	—	—	—
do.	Zinnwald a.	Gmelin		do.	1	2,81	5,65	—	—	—
do.	Zinnwald b.	Stein		do.	1	2,88	5,62	—	—	—
B.-Lepidolith	Roczena, Mähren	Gmelin	$(\dot{R}_2\dddot{S}i + 4\dddot{R}\ddot{S}i_2) + \times \dddot{F}l$	(b)	1	5,67	9,01	1	6	9

B. Wasserhaltige Glimmer.

1. *Pyrophyllite.*

Zur Pyrophyllit-Reihe gehören folgende Mineralien: Gilbertit, Talcit, Damourit, Pyrophyllit und Agalmatolith. Alle diese Mineralien bestehen entweder aus den beiden heteromeren Molekülen:

$$a = (\dot{R}\ddot{S}i_2 + 3\dddot{R}\ddot{S}i) + 2\dot{H} \text{ und}$$
$$b = (\dot{R}\ddot{S}i + 3\dddot{A}l\ddot{S}i_3) + 3\dot{H};$$

oder aus der Verbindung dieser beiden Moleküle nach der Formel: $(a + b)$.

Die genannten Mineralien sind theils derb, wie der Agalmatolith, theils blättrig, wie der Damourit, Gilbertit und Talcit. Nur der Pyrophyllit findet sich in deutlichen Krystallen, deren Form aber bisher offenbar falsch beurtheilt wurde. Man nimmt gewöhnlich an, dass die Krystalle des Pyrophyllits ein und einaxig seien und rechtwinkliche Prismen mit verticaler Spaltbarkeit bilden. Diess widerspricht aber der so ausgesprochenen talk- oder glimmerähnlichen Beschaffenheit dieses Minerals. Ich halte die Krystalle des Pyrophyllits für drei- und einaxig. Es sind niedrige, gleichwinklich sechsseitige Prismen mit basischer Spaltbarkeit und mit zwei gegenüberstehenden breiteren und vier schmäleren Seitenflächen. Diese Prismen bilden, ebenso wie diess häufig beim Glimmer und beim Graphit beobachtet werden kann, sternförmige Gruppirungen, auf die Weise, dass die Prismen mit ihren schmälern Seitenflächen verwachsen sind.

Der von Rammelsberg untersuchte Pyrophyllit von Ottrez bei Spaa hat offenbar einen Theil von $\dot{R}$ verloren und ist daher als pseudomorph zu betrachten.

Die gefundenen und berechneten Sauerstoff-Proportionen der Pyrophyllite verhalten sich wie folgt:

Pyrophyllite.

Name	Fundort	Analytiker	Chemische Formel	Heteromere Formel	Gefund. Sauerstoff-Proportionen				Berechn. Sauerstoff-Proportionen			
					$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$
Gilbertit	Stonagwyn bei St. Austle, Cornwall	Lehunt	$(\dot{R}\ddot{Si}_2 + 3\dddot{R}\ddot{Si}) = 2\dot{H}$	a	1	8,6	10,7	1,7	1	9	10	2
do. (Talcit)*)	Grafschaft Wicklow	Tennant		a	1	8,4	10,64	2,54	—	—	—	—
Damourit	Pontivy, Frankreich	Delesse		(a+b	1	9,34	14,87	2,50	1	9	15	2,5
Pyrophyllit	Pyschminsk, Ural	Hermann	$(\dot{R}\ddot{Si} + 3\dddot{R}\ddot{Si}_3) + 3\dot{H}$	(b)	1	9,21	10,4	3,22	1	9	20	3
Agalmatolith	China	Vauquelin u. Klaproth		(b)	1	10,2	10,1	2,72	—	—	—	—

*) Aus vorstehenden Sauerstoff-Proportionen ergiebt sich, dass Talcit identisch ist mit Gilbertit.

2. *Margarite.*

Die Margarite bilden eine sehr entwickelte Reihe von Mineralien, die meistens erst in neuerer Zeit entdeckt wurden.

Die primitiven heteromeren Moleküle dieser Reihe sind

$$(a) = 3\dot{R}_3\dddot{Si} + 2\bar{Al}_2\dot{H} \text{ und}$$

$$(b) = \dot{R}\dddot{Si} + 5\bar{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

Zu den Margariten gehören folgende Mineralien:

1.	Seybertit (Clintonit)	= (a)
2.	Xanthophyllit	= (4a + b)
3.	Brandisit (Disterrit)	= (3a + b)
4.	Chloritoid	= (a + 2b)
5.	Mazonit (Masonit)	= (a + 3b)
6.	Diphanit	= (a + 3b)
7.	Perlglimmer	= (a + 4½b)
8.	Emerylith	= (a + 6b)
9.	Corundellith	= (a + 18b)
10.	Euphyllith	= (b)

Je nachdem $\dot{R}$ vorzugsweise aus Talkerde, Eisenoxydul oder Kalkerde gebildet wird, lassen sich die Margarite in 3 Unterabtheilungen bringen, nämlich in Talk-Margarite mit Seybertit, Xanthophyllit und Brandisit; in Eisen-Margarite mit Chloritoid und Masonit und in Kalk-Margarite mit Diphonit, Perlglimmer, Emerylith, Corundellith und Euphyllith.

Die Margarite finden sich theils krystallisirt, theils in krystallinischen, meistentheils blättrigen Massen. Sie sind, wie der gemeine Glimmer und Lepidolith, dimorph, nämlich drei- und einaxig und zwei- und eingliedrig. Für drei- und einaxig werden gehalten: Seybertit, Xanthophyllith, Brandisit und Diphanit; zwei- und eingliedrig dagegen ist der Perlglimmer. Ueber die Form der anderen Glieder der Margarit-Reihe lässt sich bis jetzt nichts bestimmtes sagen, da sie bisher bloss in blättrigen Aggregaten und krystallinischen Massen gefunden wurden, die beiden Systemen angehören können.

Alle Margarite besitzen basische Spaltbarkeit und lassen sich meistens leicht in dünne Blättchen spalten. Characteristisch für die Margarite ist die grosse Sprödigkeit dieser Blättchen, woran h leicht erkennen lassen. Die Blättchen der gemeinen r und Lepidolithe sind nämlich biegsam und elastisch,

die der Chlorite und Pyrophyllite sind biegsam aber nicht elastisch, die der Margarite dagegen lassen sich nicht biegen ohne zu zerbrechen.

Bemerkenswerth dürfte es noch sein, dass sich die Margarite unter sehr beschränkten geologischen Verhältnissen finden. Die meisten kommen nämlich zusammen vor mit Korund oder Schmirgel und scheinen daher an die Existenz dieser Mineralien gebunden zu sein; hierher gehören: Euphyllith, Corundelith, Emerylith und Chloritoïd. Die andern finden sich zusammen mit Chlorit.

Da wir bis jetzt noch keine Analysen von Perlglimmer, Mazonit und Chloritoïd besassen, die sich hätten berechnen lassen, so habe ich diese Mineralien von Neuem untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

a) Chloritoïd.

Der Chloritoïd findet sich in der Nähe von Mramorsk bei Katharinenburg in Begleitung von Diaspor, Schmirgel, dichtem Brauneisenstein und einem weissen glimmerähnlichen Minerale, welches wahrscheinlich auch in die Reihe der Margarite gehört, aber noch nicht näher untersucht wurde.

Diese Mineralien bilden eine stockförmige Einlagerung in grobkörnig-krystallinischem, grauem Kalkstein, der sich stellenweise zu schönem weissen Marmor veredelt. Der Brauneisenstein bildet das Salband des Stocks, sein Inneres dagegen wird von einem sandigen mit Letten und weissen Glimmerblättchen gemengten Schmirgel erfüllt, der seinerseits durchwachsen ist und gangartig durchsetzt wird von Diaspor, Chloritoïd und dem oben erwähnten weissen glimmerartigen Minerale. Alle diese Mineralien finden sich in der Grube in einem so weichen und mit Wasser durchdrungenen Zustande, dass sie sich zwischen den Fingern zerreiben lassen. Erst nach dem Ausbrechen und längeren Liegen erhärten sie und nehmen die bekannte Beschaffenheit an. Der Diaspor braucht dazu sogar sehr lange Zeit. Um den Schmirgel von dem grossen, vom Letten aufgesogenen Wassergehalte zu befreien und ihn leichter nach den Magazinen, wo er durch Mahlen und Schlämmen weiter gereinigt wird, transportiren zu können, wird er in der Nähe der Grube gebrannt, indem man ihn mit Holz schichtet und die Haufen anzündet.

Dann werden die gebrannten Stücke zerschlagen und der Dias und Chloritoïd ausgesucht und bei Seite geworfen. Es lie daher in der Nähe der Schmirgel-Gruben eine grosse Me gebrannter Stücke von Diaspor und Chloritoïd herum. Ich wähne dieses Umstandes, weil er die Differenzen der Analy des Chloritoïds von Erdmann und Bousdorf erklären dür Da nämlich Erdmann in dem von ihm untersuchten Chlori kein Wasser fand, so ist es sehr wahrscheinlich, dass er solches zuvor gebranntes Stück unter Händen hatte. Der fris Chloritoïd enthält Wasser, wovon man sich leicht durch Löthrohr-Probe überzeugen kann. Der Chloritoïd enthält übrig nicht bloss Eisenoxydul, wie man bisher angenommen hat, s dern auch ziemlich viel Eisenoxyd. Durch Schmelzen mit Bo Lösen des klaren Glases, unter Abschluss von Luft, in verdünn Salzsäure und Kochen mit Kupfer, erhielt ich ein Aequiva von 17,28% Eisenoxyd.

Der von mir untersuchte Chloritoïd bildete durcheinander wachsene, krumschalige und blättrige Massen. Leicht spalt nach einer Richtung. Die Blättchen waren spröde, liessen s daher nicht biegen ohne zu zerbrechen. Glänzend auf den Sp tungsflächen. Von in den Perlmutterglanz geneigtem Glasgla Farbe schwärzlichgrün ins Bräunliche. Pulver bräunlichgr Härte des Apatits. Spec. Gew. 3,52.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	24,54	12,71		2,39
Thonerde	30,72	14,33	19,51	3,67
Eisenoxyd	17,28	5,18		
Eisenoxydul	17,30	3,84	5,31	1
Magnesia	3,75	1,47		
Wasser	6,38	5,60		1,05
	100,00			

Vergleicht man diese Analyse mit denen Erdmann's u Bonsdorf's, so sieht man, dass die Mischung des Chloritoi auch abgesehen vom Wassergehalte, grossen Schwankungen u terworfen ist, die offenbar ihren Grund im isomorphen A tausch von Thonerde durch Eisenoxyd haben. Erdmann f bis 46% Thonerde, Bonsdorf 35%, ich dagegen nur 30

b) Mazonit (Masonit).

Man nahm bisher gewöhnlich an, dass der Mazonit id

tisch sei mit Chloritoïd. Da wir noch keine Charaoteristik dieses Minerals besitzen, so werde ich dasselbe näher beschreiben.

Der Mazonit findet sich zu Rhode-Island in Nordamerika. Er bildet tafelförmige krystallinische Massen, die bei dem Stücke, welches ich besitze, eingewachsen sind in ein Gestein, welches Aehnlichkeit hat mit Chloritschiefer. Ausserdem wird der Mazonit begleitet von kleinen Blättchen eines schwarzen glimmerähnlichen Minerals.

Der Mazonit zeigt deutliche Blätterdurchgänge nach einer Richtung. Die Blätter sind fest verwachsen und daher nur schwer zu trennen, wodurch er sich wesentlich vom Chloritoïd unterscheidet, dessen Blätter sich so leicht trennen lassen, wie die des Glimmers. Farbe dunkel-grünlich-grau. Pulver grau. Auf den Spaltungsflächen glänzend, von in den Perlmutterglanz geneigtem Glasglanz. Querbruch uneben und wenig glänzend. Etwas härter als Apatit und daher auch merklich härter als der Chloritoïd, der vom Mazonit deutlich geritzt wird. Spec. Gewicht 3,46.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	32,68	16,96		4,15
Thonerde	26,38	12,28	17,95	4,39
Eisenoxyd	18,95	5,67		
Eisenoxydul	16,17	3,57	4,08	1
Magnesia	1,32	0,51		
Wasser	4,50	4,00		0,98
	100,00			

Die von Jackson untersuchte Probe von Mazonit bestand aus:

Kieselsäure	33,20
Thonerde	29,00
Eisenoxydul	25,93
Manganoxydul	6,00
Talkerde	0,24
Wasser	5,60
	99,97

Der Unterschied dieser beiden Analysen besteht besonders darin, dass nachgewiesen wurde, dass im Mazonite nicht blos Eisenoxydul, sondern auch eine bedeutende Menge von Eisenoxyd enthalten sei. Von Mangan zeigte sich keine Spur; doch ist es möglich, dass sich andere Proben in dieser Besiehung anders verhalten.

Aus den gefundenen Sauerstoff-Proportionen ergiebt sich, dass der Mazonit merklich verschieden sei von Chloritoïd, dass dagegen seine stöchiometrische Constitution übereinstimme mit der des Diphanits, von dem er sich aber dadurch unterscheidet, dass im Mazonit der Kalk vollständig durch Eisenoxydul verdrängt wird.

c) Perlglimmer.

Vom Perlglimmer von Sterzing in Tyrol existiren bis jetzt zwei Analysen; nämlich von Du Menil (a) und eine zweite von Hausmann mitgetheilte Analyse (b), die vor längerer Zeit im Göttingenschen akademischen Laboratorio ausgeführt wurde.

Danach bestand der Perlglimmer aus:

	a	b
Kieselsäure	37,00	33,50
Thonerde	40,50	58,00
Eisenoxyd	4,50	0,42
Kalkerde	8,96	7,50
Natron	1,24	$\dot{M}g$ 0,05
Wasser	1,00	$\dot{M}n$ 0.03
	93,20	99,50

Diese Analysen differiren so bedeutend, dass sich aus ihnen die Natur des Perlglimmers nicht erkennen lässt. Ich habe daher eine neue Untersuchung des Perlglimmers von Sterzing angestellt.

Das Mineral hatte die bekannte Beschaffenheit und ein spec. Gewicht = 2,99.

Beim Glühen über der Lampe verlor es nur 1,25% an Gewicht. Beim Glühen in der Esse steigerte sich dieser Verlust aber bis 4,93%. Der Perlglimmer hält also das Wasser, ebenso wie manche Chlorite, sehr hartnäckig zurück. Dieser Umstand dürfte den Verlust in der Analyse Du Menil's zum Theil erklären.

Uebrigens wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	32,46	16,81		4,38
Thonerde	49,18	22,96	23,36	6,09
Eisenoxyd	1,34	0,40		
Kalkerde	7,42	2,12	3,83	1
Talkerde	3,21	1,27		
Kali	0,05	0,008		
Natron	1,71	0,43		
Magnesia	Spuren			
Wasser	4,93	4,35		1,13
	100,30			

Grosse Aehnlichkeit mit dem Perlglimmer haben ausser dem Diphanit vom Ural, noch drei andere Mineralien, auf die in neuerer Zeit besonders Sillimann die Aufmerksamkeit der Mineralogen gelenkt hat. Diese Mineralien sind: Emerylith, Corundellith und Euphyllith.

d) Emerylith.

Der Emerylith findet sich zusammen mit Schmirgel in verschiedenen Gegenden Kleinasiens und wurde zuerst von Dr. Smith in Constantinopel beschrieben.

Nach Smith's Analyse sollte dieses Mineral bestehen aus:

Kieselsäure	30,0
Thonerde	50,0
Zirkonerde	4,0
Kalk	13,0
Eisenoxyd, Manganoxyd, Kali	3,0
	100,0

Sillimann konnte in einer Probe von Emerylith, die er von Dr. Smith erhalten hatte, keine Spur von Zirkonerde finden; dagegen enthielt diese Probe Wasser und war sonst ganz ähnlich einem Minerale, welches sich beim Dorfe Green bei Astor in Pensylvanien in Begleitung von Korund findet. Dieses Mineral bildet anscheinend hexagonale Prismen mit ausgezeichneter basischer Spaltbarkeit. Die Blätter sind leicht zu trennen, aber nicht elastisch und leicht zerbrechlich. Farbe weiss. Durchscheinend. Härte 3,5. Spec. Gewicht 2,99.

Nach Crawe's Analyse bestand das Mineral aus:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselsäure	31,261	16,24	4,74
Thonerde	51,603	23,74	6,94
Kalk	10,146	3,42	1
Talkerde	0,499		
Kali, Natron	1,221		
Wasser	5,270	4,72	1,38
	100,000		

e) Corundellith

findet sich zusammen mit Korund und Schmirgel bei Unionville, Chester-County in Pensylvanien.

Der Corundellith bildet breite Blätter von gelblich-weisser Farbe. Die Blätter *sind leicht* spaltbar, aber nicht biegsam, sondern

spröde. Härte 3,5. Spec. Gew. 3,00. Nach Crooke besteht das Mineral aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	35,708	18,553		7,89
Thonerde	53,131	24,872		10,58
Kalk	7,271	2,042		
Kali	1,224	0,207	2,359	1
Natron	0,413	0,110		
Wasser	2,303	2,050		0,87 (?)
	100,068			

Hierzu ist zu bemerken, dass der Wassergehalt des Corundelliths zu niedrig angegeben sein dürfte, wahrscheinlich aus demselben Grunde, auf den beim Perlglimmer aufmerksam gemacht wurde.

f) Euphyllit.

Stark glänzende weisse blättrige Massen, verwachsen mit Korund und schwarzem Turmalin. Spröde. Fast durchsichtig. Perlmutterglanz. Härte 3. Spec. Gew. 2,96. Unionville, Pensylvanien. Nach Crooke besteht das Mineral aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	39,042	20,28		13,25
Thonerde	51,378	23,99		15,67
Kalk	3,193	0,897		
Talkerde	1,088	0,421	1,54	1
Natron	0,871	0,223		
Wasser	4,593	4,08		2,84
	100,165			

In nachstehender Tabelle sind die beobachteten und berechneten Sauerstoff-Proportionen der Margarite zusammengestellt worden.

Margarite.

Name	Fundort	Analytiker	Chemische Formel	Heteromere Formel	Gefund. Sauerstoff-Proportionen.				Berechn. Sauerstoff-Proportionen.			
					$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$
a) Talk-Margarite.												
Seybertit	Amity, New-York	Clemson	$3\dot{R}_3\ddot{Si}+2\dddot{Al}_2\dot{H}$	(a)	1	1,29	0,65	0,22	1	1,33	0,66	0,22
Xanthophyllit	Schischimskaja Gora, Ural	Meitzendorf		(4a+b)	1	1,72	0,71	0,26	1	1,70	0,97	0,29
Brandisit	Montjoni, Fassathal	v. Kobell		(3a+b)	1	1,92	0,93	0,28	1	1,82	1,07	0,32
b) Eisen-Margarite.												
Chloritoïd	Mromorsk, Ural	Hermann		(a+2b)	1	3,67	2,39	1,05	1	3,81	2,72	0,72
Mazonit	Rhode-Island	Hermann		(a+3b)	1	4,39	4,15	0,98	1	4,75	3,50	0,91
c) Kalk-Margarite.												
Diphanit	Smaragd-Grube, Ural	Jewreinoff		(a+3b)	1	4,32	3,77	1,02	1	4,75	3,50	0,91
Perlglimmer	Sterzing, Tyrol	Hermann		(a+4½b)	1	6,09	4,38	1,13	1	5,88	4,44	1,14
Emerylith	Kleinasien u. Astor in Pensylvanien	Crawe		(a+6b)	1	6,94	4,74	1,38	1	6,80	5,20	1,33
Corundellith	Unionville, Pensylvanien	Crooke		(a+18b)	1	10,58	7,89	(?)	1	10,44	8,22	2,07
Euphyllith	Unionville, Pensylvanien	Crooke	$\dot{R}\ddot{Si}+5\dddot{Al}\ddot{Si}+3\dot{H}$	(b)	1	15,67	13,25	2,84	1	15	12	3

3. *Chlorite.*

Die Mischung der Chlorite ist zwar ebenfalls sehr schwankend, doch sind diese Schwankungen in engere Gränzen eingeschlossen, wie bei den Glimmern und Margariten, weil die Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle der Chlorite nicht sehr verschieden ist.

Diese Moleküle sind nämlich:

$$(a) = 3\dot{R}_3\ddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\ddot{S}i_2 + 6\dot{\bar{H}} \text{ und}$$
$$(b) = \dot{R}_3\ddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\ddot{S}i + 3\dot{H}.$$

Die Mischung von (b) entspricht der Zusammensetzung des Ripidoliths, Schischi-Steatits und Cronstedtits. Die Zusammensetzung von (a) dagegen hat ein neues Mineral, welches mir kürzlich unter der Bezeichnung von Baltimorit geschickt wurde. Ausserdem gehören in die Chlorit-Reihe noch einige andere Mineralien, deren Mischung noch unsicher war und die ich daher untersucht habe, nämlich: Chromchlorit, ebenfalls neu, Kämmererit und Rhodochrom.

a. Baltimorit.

Unter diesem Namen hat bekanntlich Thomson ein Mineral von den Bare Hills bei Baltimore beschrieben, von dem es sich später herausstellte, dass es fasriger Serpentin oder Chrysotil war. Das Mineral, welches ich unter dem Namen von Baltimorit erhielt, hatte eine blaue Farbe und unterschied sich schon dadurch von dem Thomson'schen, an dessen Stelle es treten könnte.

Der blaue Baltimorit findet sich bei den Bare Hills in der Nähe von Baltimore im Serpentin.

Er bildet grobfasrige Massen. Die Fasern sind theils gerade und gleichlaufend, theils gebogen und untereinanderlaufend. Ausserdem sind die Fasern nicht biegsam, sondern leicht zerbrechlich. Auf dem Längsbruche sind sie wenig glänzend von Fettglanz. Auf dem Querbruch matt. An den Kanten durchscheinend. Farbe schmutzig veilchenblau, in's Graue. Milde. Härte zwischen Talk und Kalkspath. Spec. Gew. 2,59.

Vor dem Löthrohr giebt das Mineral Chrom-Reaction. Wird von concentrirter Schwefelsäure vollständig zerlegt.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.		Gefund. Proportion.
Kieselsäure	33,26	17,23		1,08
Thonerde	7,23	3,36	4,64	0,29
Chromoxyd	4,34	1,28		
Eisenoxydul	2,89	0,62	15,94	1
Magnesia	38,56	15,32		
Wasser	12,44	11,02		0,69
Kohlensäure	1,30			
	100,02			

Hiernach ist der blaue Baltimorit nach der Formel:

$$3\left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i + \left.\begin{matrix}\ddot{\ddot{A}}l\\ \ddot{\ddot{C}}r\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2 + 6\dot{H}$$

zusammengesetzt.

b. Chromchlorit.

Dieses Mineral erhielt ich unter der Bezeichnung von Kämmererit, von dem es sich aber schon durch seine fasrige Structur unterscheidet. Auch seine stöchiometrische Constitution stimmt nicht ganz genau mit der des Kämmererits überein. Es ist ein Chlorit, in dem ein Theil der Thonerde durch Chromoxyd ersetzt wird, weshalb ich dieses Mineral Chromchlorit genannt habe.

Der Chromchlorit findet sich zu Lancaster County in Texas. Er bildet schmale Gänge in Chromeisen und wird begleitet von Nickelsmaragd und Pennit. Der Chromchlorit bildet bis $^1/_2$ Zoll dicke Platten mit gerad- und parallelfasrigem Gefüge. Die Fasern sind ziemlich fest verwachsen, nicht biegsam und leicht zerbrechlich. Auf dem frischen Bruche ist das Mineral wenig glänzend, von Seidenglanz. Farbe licht veilchenblau ins Röthliche. Pulver pfirsichblüthroth. Milde. Härte zwischen Talk und Kalkspath. Spec. Gew. 2,63. Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser, mit Flüssen Chrom-Reaction.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Mineral vollständig zerlegt, wobei unter Abscheidung von Kieselerde eine grüne Lösung entsteht.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	31,82	16,50		1,20
Thonerde	15,10	7,05		
Chromoxyd	0,90	0,26	8,52	0,61
Eisenoxyd	4,06	1,21		
Nickeloxyd	0,25	0,05	13,75	1
Magnesia	35,24	13,70		
Wasser	12,75	11,29		0,82
	100,12			

c. Kämmererit.

Der Kämmererit kommt am Ural an verschiedenen Stellen vor, namentlich in der Gegend von Bissersk, in der Nähe des Sees Itkul und am Flusse Iremel in der Nähe von Miask. Er findet sich stets auf Klüften in Chromeisen und wird begleitet von Rhodochrom und Uwarowit.

Der Kämmererit ist stets krystallisirt und zwar entweder in gleichwinklichen sechsseitigen Tafeln, oder in doppelten sechsseitigen Pyramiden mit der geraden Endfläche. Die Krystalle sind stark gestreift, parallel der Basis. Ausgezeichnete basische Spaltbarkeit. Stark glänzend auf den Spaltungsflächen, von Perlmutterglanz, der sich bei dem Kämmererit von Itkul dem Metallglanz nähert. Auf den übrigen Flächen Glasglanz. Stark durchscheinend bis durchsichtig. Farbe im frischen Zustande amaranthroth, aber leicht ausbleichend und grau werdend. Härte zwischen Talk und Kalkspath. Milde und zähe. In dünnen Blättchen biegsam, aber nicht elastisch. Spec. Gew. 2,62. Vor dem Löthrohr giebt der Kämmererit Wasser und Chrom-Reaction.

Von Schwefelsäure wird das Mineral vollständig zerlegt. Wir besitzen eine Analyse des Kämmererits aus der Gegend von Bissersk von Hartwall, wonach er bestehen soll aus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	37,0	19,20	
Thonerde	14,2	6,6	6,9
Chromoxyd	1,0	0,3	
Talkerde	31,5	12,19	12,96
Kalkerde	1,5	0,32	
Eisenoxydul	1,5	0,45	
Wasser	13,0	11,60	
	99,7		

In Folge dieser Analyse hat man angenommen, dass der Kämmererit die Zusammensetzung des Pyrosklerits habe. Dagegen muss ich aber bemerken, dass der Pyrosklerit nach 2 Richtungen spaltbar sein soll, die sich unter einem rechten Winkel schneiden, und dass es dadurch wahrscheinlich wird, dass er dem ein und einaxigen Krystallsystem angehöre. Auch seine stöchiometrische Constitution spricht für diese Annahme, denn danach gehört er in die Reihe der Mineralien von der Form des Cordierits. Der Kämmererit dagegen bildet Krystalle, die in das drei- und einaxige System gehören und ist nur nach einer Richtung spaltbar. Der ganze äussere Habitus des Kämmererits

macht es schon wahrscheinlich, dass er in die Reihe der Chlorite gehöre und diese Vermuthung hat sich denn auch durch eine Analyse bestätigt, die ich mit den schönen Kämmererit-Krystallen vom See Itkul angestellt habe.

Hiernach bestand der Kämmererit aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	30,58	15,88		1,30
Thonerde	15,94	7,42	8,91	0,72
Chromoxyd	4,99	1,49		
Eisenoxydul	3,32	0,73	12,21	1
Magnesia	33,45	11,48		
Wasser	12,05	10,66		0,87
	100,33			

d. Rhodochrom.

Der Rhodochrom ist ein gewöhnlicher Begleiter des Chromeisens und findet sich daher auch an verschiedenen Punkten, namentlich auf der griechischen Insel Tino, in Steyermark, am Ural, in Nordamerika u. s. w.

Der Rhodochrom ist derb. Bruch splittrig. Stark durchscheinend. Farbe graulich schwarz, auch schmutzig veilchenblau und pfirsichblüthroth. In dünnen Stücken oft mit schöner veilchenblauer Farbe durchscheinend. Pulver pfirsichblüthroth. Wenig glänzend. Milde und zähe. Härte zwischen Talk und Kalkspath. Spec. Gew. 2,65.

Vor dem Löthrohr und gegen Schwefelsäure verhält sich der Rhodochrom wie der Kämmererit.

Als Resultat der Analyse des Rhodochroms von Itkul erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	34,64	17,95		1,27
Thonerde	10,50	4,90		
Chromoxyd	5,50	1,63	7,13	0,50
Eisenoxyd	2,00	0,60		
Magnesia	35,47	14,08		1
Wasser	12,03	10,61		0,75
	100,14			

Der Rhodochrom hat also ebenfalls die Zusammensetzung des Chlorits und wäre als ein derber Chlorit, also als ein Steatit zu betrachten, in dem ein Theil der Thonerde durch Chromoxyd vertreten wird.

Was nun die systematische Eintheilung der Chlorite anbelangt, so ergiebt sie sich von selbst aus ihrer heteromeren Constitution und aus der Qualität ihrer Bestandtheile.

Schon oben wurde angeführt, dass die Mischung der Chlorite entweder einem der beiden primitiven Moleküle a oder b, oder Verbindungen dieser beiden Moleküle in verschiedenen Proportionen entspräche. Wir haben demnach:

A-Chlorit = (a)
einfach Chlorit = (a+b)
zweifach Chlorit = (a+2b)
dreifach Chlorit = (a+3b)
sechsfach Chlorit = (a+6b)
B-Chlorit = (b)

Die in die Chlorit-Reihe gehörenden derben Mineralien heissen Steatite.

Je nachdem $\dot{R}$ vorzugsweise durch Magnesia oder Eisenoxydul, oder je nachdem ein Theil von $\dddot{R}$ durch Chromoxyd gebildet wird, kann man: Talk-, Eisen- und Chrom-Chlorite unterscheiden. Es giebt demnach:

a. Talk-Chlorite.

1. einfach Chlorit
2. zweifach Chlorit
3. dreifach Chlorit

} oder: Gemeine Chlorite = (a+b), (a+2b), (a+3b)

4. B-Talk-Chlorit oder Ripidolith = (b)
5. Snarum-Steatit (a+2b)
6. Schischi-Steatit = (b)

b. Eisen-Chlorit.

1. dreifach Eisen-Chlorit oder Thuringit = (a+3b)
2. B-Eisen-Chlorit oder Cronstedtit = (b)

c. Chrom-Chlorit.

1. A-Chrom-Chlorit oder Baltimorit = (a)
2. einfach Chrom-Chlorit oder Rhodochrom = (a+b)
3. zweifach Chrom-Chlorit oder fasriger Chromchlorit = (a+2b)
4. sechsfach Chrom-Chlorit oder Kämmererit = (a+6b)

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen und berechneten Sauerstoff-Proportionen der Chlorite zusammengestellt worden.

Chlorite.

a) Talk-Chlorit.

Name	Fundort.	Analytiker	Chemische Formel	Heterom. Formel	Gefund. Sauerstoff-Proportionen				Berechn. Sauerstoff-Proportionen			
					$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$
Einfach Chlorit	Achmatowsk *a)*	v. Kobell		(a+b)	1	0,54	1,09	0,73	1	0,50	1,16	0,75
—	Achmatowsk *b)*	Varrentrapp		do.	1	0,54	1,09	0,77	do	do	do	do
—	Fluss Iremel, Ural	Hermann		do.	1	0,57	1,08	0,74	do	do	do	do
Zweifach Chlorit	Schischimsk, Ural	Hermann		(a+2b)	1	0,60	1,21	0,80	1	0,60	1,20	0,80
—	Manlion, Frankreich	Delesse		do.	1	0,59	1,16	0,74	do	do	do	do
Dreifach Chlorit	Schwarzenstein	Bruel		(a+3b)	1	0,65	1,22	0,82	1	0,66	1,22	0,83
B-Chlorit oder Ripidolith	Zillerthal	Varrentrapp	$\dot{R}_3\ddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si} + 3\dot{H}$	(b)	1	1,11	1,26	0,97	1	1	1,33	1
Zweifach Steatit	Snarum	Giwartowsky		(a+2b)	1	0,56	1,35	0,90	1	0,60	1,20	0,80
B-Steatit	Schischimsk	Hermann		(b)	1	0,97	1,08	0,97	1	1	1,33	1

b) Eisen-Chlorit.

Name	Fundort.	Analytiker	Chemische Formel	Heterom. Formel	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$
Thuringit	Saalfeld	Rammelsberg		(a+3b)	1	0,66	1,17	1,06	1	0,66	1,22	0,83
Cronstedtit	Przibram	Steinmann und v. Kobell		(b)	1	1,22	133,	1,10	1	1	1,33	1

c) Chrom-Chlorit.

Name	Fundort.	Analytiker	Chemische Formel	Heterom. Formel	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$
Baltimorit	Baltimore	Hermann	$3\dot{R}_3\ddot{Si} + \dddot{R}\,\ddot{Si}_2 + 6\dot{H}$	(a)	1	0,29	1,08	0,69	1	0,33	1,11	0,66
Rhodochrom	Ural	Hermann		(a+b)	1	0,50	1,27	0,75	1	0,50	1,16	0,75
Chromchlorit	Texas	Hermann		(a+2b)	1	0,61	1,20	0,82	1	0,60	1,20	0,80
Kämmererit	See Itkul, Ural	Hermann		(a+6b)	1	0,72	1,30	0,87	1	0,77	1,25	0,88

Es bleibt jetzt noch übrig die systematische Eintheilun Glimmer nach heteromeren Principien festzustellen. In n stehendem Schema ist diess versucht worden.

Familie Glimmer.

Dimorph.

Krystallsysteme: drei und einaxig und zwei und einglie

Bestandtheile: ($\dot{R}, \dddot{\bar{R}}, \ddot{Si}, + \dot{\bar{H}}$.)

A. Wasserfreie Glimmer.

I. Gemeine Glimmer.

(a) $= (3\dot{R}_3\ddot{Si}_2 + 2\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}) + x\,Fl$

(b) $= (\dot{R}\ddot{Si}_2 + 2\dddot{\bar{R}}_2\ddot{Si}_3) + x\,Fl$

a) Magnesia-Glimmer. ($\dot{R} < \dot{Mg}$)

1. A-Magnesia-Glimmer = (a)
2. $^1/_{12}$ do. do. = (12 a + b)
3. $^1/_6$ do. do. = (6 a + b)
4. $^1/_2$ do. do. = (2 a + b)

b) Eisen-Glimmer. ($\dot{R} < \dot{Fe}$)

5. zweifach Eisen-Glimmer od. Lepidomelan = (a +

c) Kali-Glimmer. ($\dot{R} < \dot{K}$)

6. B-Kali-Glimmer oder gemeiner Kali-Glimmer =

II. Lepidolithe.

(a) $= (2\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\ddot{Si}_2) + x\,Fl$

(b) $= (\dot{R}_3\ddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}_2) + x\,Fl$

a) Kali-Lepidolithe ($\dot{R} < \dot{K}$)

1. A-Kali-Lepidolith oder Fuchsit = (a)
2. $^1/_2$ do. do. do. Nakrit = (2a + b)
3. B-Kali-Lepidolith = (b)

b) Lithon-Lepidolithe ($\dot{R} < \dot{Si}$)

4. $^1/_2$ Lithon-Lepidolith = (2a + b)
5. B-Lithon-Lepidolith = (b)

B. Wasserhaltige Glimmer.

I. Pyrophyllite.

(a) $= (\dot{R}\ddot{Si}_2 + 3\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}) + 2\dot{\bar{H}}$

(b) $= (\dot{R}\ddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}_3) + 3\dot{\bar{H}}$

1. A-Pyrophyllit oder Gilbertit (Talcit) = (a)
2. Einfach Pyrophyllit oder Damourit = (a+b)
3. B-Pyrophyllit od. gemeiner Pyrophyllit = (b)
4. Dichter Pyrophyllit od. Agalmatholith = (b)

II. Margarite.

$$(a) = (3\dot{R}_3\ddot{Si} + 2\dddot{Al}_2\dot{H})$$
$$(b) = (\dot{R}\ddot{Si} + 5\dddot{Al}\ddot{Si}) + 3\dot{H}$$

a) Talk-Margarite ($\dot{R} < \dot{Mg}$)

1. A-Talk-Margarit od. Seybertit (Clintonit) = (a)
2. 1/4 - - od. Xanthophyllit = (4a+b)
3. 1/3 - - od. Brandisit (Disterrit) = (3a+b)

b) Eisen-Margarite ($\dot{R} < \dot{Fe}$)

4. Zweifach Eisen-Margarit oder Chloritoïd = (a+2b)
5. Dreifach do. do. oder Mazonit = (a+3b)

c) Kalk-Margarite ($\dot{R} < \dot{Ca}$)

6. Dreifach Kalk-Margarite oder Diphanit = (a+3b)
7. 4½fach do. do. od. Perlglimmer = (a+4½b)
8. Sechsfach do. do. od. Emerylith = (a+6b)
9. Achtzehnfach do. od. Corundellith = (a+18b)
10. B-Kalk-Margarit oder Euphyllit = (b)

III. Chlorite.

$$(a) = (3\dot{R}_3\ddot{Si} + \dddot{R}\ddot{Si}_2) + 6\dot{H}$$
$$(b) = (\dot{R}_3\ddot{Si} + \dddot{R}\ddot{Si}) + 3\dot{H}$$

a) Talk-Chlorite ($\dot{R} < \dot{Mg}$)

1. Einfach Talk-Chlorit od. gemeiner Chlorit = (a + b)
2. Zweifach do. do. do. do. = (a+2b)
3. Dreifach do. do. do. do. = (a+3b)
4. B-Talk-Chlorit oder Ripidolith = (b)
5. Derber Chlorit oder Snarum-Steatit = (a+2b)
6. Derber Ripidolith oder Schischi-Steatit = (b)

b) Eisen-Chlorite ($\dot{R} < \dot{Fe}$)

7. Dreifach Eisen-Chlorit oder Thuringit = (a+3b)
8. B-Eisen-Chlorit oder Cronstedtit = (b)

c) Chrom-Chlorite $\left(\dddot{R} = \begin{cases}\dddot{Al} \\ \dddot{Cr}\end{cases}\right)$

9.	A-Chrom-Chlorit	oder Baltimorit	= (a)
10.	Einfach do.	oder Rhodochrom	= (a + b)
11.	zweifach do.	od. gem. Chromchlorit	= (a + 2b)
12.	sechsfach do.	oder Kämmererit	= (a + 6b)

Bemerkungen über die Zusammensetzung der Cordierite.

Die äussere Beschaffenheit vieler in der Form des Cordierits krystallisirender Mineralien, hat eine so grosse Aehnlichkeit mit manchen Glimmern, dass man letztere nicht abhandeln kann, ohne zugleich einen Blick auf die Cordierite zu werfen. Denn wie nahe stehen sich nicht Pyrosklerit, Epichlorit, Gigantholith, Ottrelith, Stilpnomelan, Esmarkit auf der einen Seite und Chlorit, Chloritoïd und Mazonit auf der andern Seite? Wie schwer wird es oft zu entscheiden, ob mancher Pinit zu den Cordieriten oder zu den Glimmern gezählt werden muss. Diese Schwierigkeiten werden noch dadurch erhöht, dass die wenigsten der genannten Mineralien in deutlichen Krystallen vorkommen. Doch ist die verschiedene Spaltbarkeit der Glimmer und Cordierite ein gutes Unterscheidungsmittel. Und sollte auch dieser Unterschied Zweifel übrig lassen, so werden die Sauerstoff-Proportionen von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si}$ immer sicher entscheiden, ob ein Mineral zu den Glimmern oder zu den Cordieriten gehöre.

Gegen letzteres Criterium wird man aber einwenden, dass ja die meisten Mineralien von der Form des Cordierits Zersetzungsproducte des letzteren, also Pseudomorphosen wären, bei denen von gesetzmässigen Sauerstoffproportionen unmöglich die Rede sein kann.

Diess ist aber nicht der Fall. Die Schwankungen der Mischung der Cordierite stehen vollkommen in Einklang mit den Gesetzen der Heteromerie. Es lassen sich nämlich die Schwankungen der Mischung in gleicher Form krystallisirter Mineralien, so weit sie bis jetzt untersucht worden sind, auf folgende zwei Sätze zurückführen:

1) Krystallisirte Mineralien können verschiedene Mengen Wasser enthalten, ohne dass diese Verschiedenheit einen Einfluss auf die Form ausübt.

2) Wenn zwei Körper: A und B bei verschiedener Zusammensetzung gleiche Form haben, so können sie in sehr verschiedenen Verhältnissen zu einer Reihe von Körpern zusammenkrystallisiren, die alle dieselbe Form wie A und B haben werden und deren Mischung der Reihe A + m, n, o.....B entsprechen wird. Bedingung für die Gleichheit der Form dieser Körper ist es jedoch, dass bei der Vereinigung von A und B keine chemische, sondern heteromere Verbindungen, d. h. regelmässig gruppirte Molekülar-Aggregate, entstanden.

Dass die Verschiedenheit der Mischung der Cordierite in der Cordieritform krystallisirender Mineralien auf diesen beiden Sätzen beruhe, werden nachstehende Rechnungen zeigen.

Diese Mineralien zerfallen nämlich in zwei Gruppen:

1. Cordierite und
2. Cordieroïde.

1. Cordierite.

Die Cordierite bestehen entweder aus dem Molekül

$$(a) = (2\dot{R}\ddot{Si} + \bar{\dddot{R}}_2\ddot{Si}_3)$$

oder aus Verbindungen dieses Moleküls mit verschiedenen Mengen Wasser. Es sind nämlich:

1. Cordierit = (a)
2. Anderthalb gewäss. Cordierit od. Pinit v. Penig = 2(a) + $3\dot{\bar{H}}$
3. Zweifach gewässertes Cordierit oder Esmarkit = (a) + $2\dot{\bar{H}}$
4. Zweiund $^1/_2$fach gewäss. Cordierit od. Chlorophyllit = 2(a) + $5\dot{\bar{H}}$
5. 4fach gewäss. Cordierit od. Fahlunit (Bonsdorfit) = (a) + $4\dot{\bar{H}}$

2. Cordieroïde.

Die Cordieroïde bestehen aus den Molekülen:

$$(a) = 3\dot{R}_2\ddot{Si} + \bar{\dddot{R}}\ddot{Si} + 4\dot{\bar{H}}$$
$$(b) = 3\dot{R}\ddot{Si} + 4\bar{\dddot{R}}\ddot{Si} + 5\dot{\bar{H}}$$

Es wird nämlich:

1. A-Cordieroïd oder Pyrosklerit = (a)
2. Einviertel Cordieroïd oder Epichlorit = (4a + b)
5. Zweifach Cordieroïd od. Gigantholith (Ottrelith, Stilpnomelan, Iberit) = (a + 2b)
6. Dreifach Cordieroïd oder Praseolith = (a + 3b)
7. Sechsfach Cordieroïd oder Pinit von Mont Breven (a + 6b)
8. B-Cordieroïd od. Aspasiolith (Pinit von Aoe) = (b)

Nachstehende Tabelle enthält die Details der Rechnungen.

Name.	Fundort.	Analytiker.	Chemische Formel.	Heterom. Formel.	$\dot{R}$	$\overline{\overline{R}}$	Si	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\overline{\overline{R}}$	Si	$\dot{H}$
Cordierit	Krageroë, Norwegen	Scheerer	$(2\dot{R}\dddot{Si} + \overline{\overline{R}}_2\dddot{Si}_3$	(a)	1	2,97	4,98	—	1	3	5	—
1½ q. Cordierit [Pinit]	Penig, Sachsen	Rammelsberg		$(2a+3\dot{H})$	1	3	5,3	0,70	1	3	5	0,75
Esmarkit	Bräkka bei Brevig, Norwegen	Erdmann		$(a+2\dot{H})$	1	2,98	4,74	0,95	1	3	5	1
Chlorophyllit	Unity, Hew-Hampshire, Pensylvanien	Rammelsberg		$(2a+5\dot{H})$	1	3,04	5,01	1,24	1	3	5	1,25
Fahlunit [Bonsdorfit]	Fahlun, Schweden	Trolle-Wachtmeister		$(a+4\dot{H})$	1	2,95	4,91	1,98	1	3	5	2
Cordieroïde.												
Pyrosklerit [Chonikrit]	Elba	v. Kobell	$3\dot{R}_2\dddot{Si} + \overline{\overline{R}}\dddot{Si} + 4\dot{H}$	(a)	1	0,50	1,43	0,78	1	0,50	1,33	0,66
Epichlorit	Harzburg, Harz	Rammelsberg		(4a+b)	1	0,71	2,10	0,89	1	0,88	2,00	0,76
Stilpnomelan *)	Zuckmantel, Schles.	do.		(a+2b)	1	1,82[?]	4,73[?]	1,40[?]	1	2,25	4,33	1,16
Ottrelit .	Ottrez bei Spaa	Damour		do.	1	2,04	4,01	0,89	do	do	do	do
Gigantolith	Tamela, Finnland	Trolle-Wachtmeister		do.	1	2,10	4,32	0,95	do	do	do	do
Iberit	Montoval bei Toledo, Spanien	Norlin		do.	1	2,90[?]	4,30	1,00	do	do	do	do
Praseolith	Bräkke bei Brevig Norwegen	Erdmann		(a+3b)	1	2,91	4,84	1,18	1	2,60	4,93	1,26
Sechsfach Corderoïd [Pinit]	Mont Breven im Chamouni-Thale	Marignac		(a+6b)	1	3,68	5,79	1,19	1	3,12	5,70	1,41
Aspasiolith	Krageroë, Norwegen	Scheerer	$3\dot{R}\dddot{Si} + 4\overline{\overline{R}}\dddot{Si} + 5\dot{H}$	(b)	1	4,16	7,2	1,65	1	4	7,33	1,66
do. [Pinit]	Aue, Sachsen	Rammelsberg u. Marignac		do.	1	3,69—4,47	6,97—7,06	1,98—1,42	do	do	do	do

*) Die berechneten Sauerstoff-Proportionen des Stilpnomelans stimmen allerdings nicht gut mit den gefundenen überein; doch ist zu berücksichtigen, dass die drei Analysen, die Rammelsberg mit diesem Mineral anstellte, nicht gut unter einander übereinstimmen, was offenbar darauf hindeutet, dass das Mineral nicht rein war.

II.

Ueber die Identität von Williamsit und Serpentin.

Von

R. Hermann.

Bei der Durchmusterung der glimmerähnlichen Mineralien stiess ich auch auf den von Shepard beschriebenen und untersuchten Williamsit.

Dieses Mineral findet sich in Chester County in Pensylvanien zusammen mit Serpentin und Chromeisen und wurde früher für Nephrit gehalten.

Nach Shepard soll der Williamsit bestehen aus:

Kieselsäure	45,4
Thonerde	8,5
Talkerde	33,6
Wasser	12,5
	000,0

Da die Sauerstoff-Proportionen einer so zusammengesetzten Verbindung in keine Reihe ähnlicher Mineralien passten, so habe ich den Williamsit von Neuem untersucht.

Das Stück von Williamsit, welches zu dieser Untersuchung verwendet wurde, war mit Chromeisen verwachsen. Es bildete eine derbe Masse mit dichtem, flachmuschlichen, unebenen und splittrigen Bruch. Matt. Lichtapfelgrün. Stark durchscheinend. Pulver weiss. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. 2,60.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	44,50	23,09		4,24
Thonerde	0,75	—		—
Eisenoxydul	1,39	0,30		
Nickeloxyd	0,90	0,19	16,29	3
Talkerde	39,71	15,80		
Wasser	12,75	11,29		2,07
	100,00			

Da also die Sauerstoff-Proportion von $\ddot{Si} : \dot{R} : \dot{H}$ sich sehr nahe = 4 : 3 : 2 verhält, so ist der Williamsit nichts weiter als ein sehr reiner Serpentin. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die von Shepard angeführten 8,5 p. C. Thonerde grösstentheils aus Magnesia bestanden, die durch Ammoniak aus einer Lösung gefällt wurde, *die zu wenig* Salmiak enthielt.

III.
Ueber das Vorkommen des Malakon im Ilmengebirge.

Von
R. Hermann.

Im Ilmengebirge findet sich ein Mineral, welches schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit mehrerer Mineralogen auf sich gezogen hat. Bereits vor einigen Jahren schickte mir Hr. Lieutenant v. Romanowsky eine kleine Probe desselben, die aber nicht hinreichend war, um damit eine Analyse anstellen zu können. Später sprachen auch die Herren Kokscharoff und Dr. Auerbach die Ansicht aus, dass dieses Mineral wohl eigenthümlich sein könne und eine nähere Untersuchung verdiene. Endlich hatte Hr. v. Barbot, Inspector der uralschen Mineralgruben, die Güte, eine zu einer ausführlicheren Untersuchung ausreichende Quantität dieses Minerals zu schicken, wobei es sich sogleich herausstellte, dass dasselbe Malakon sei.

Der ilmensche Malakon findet sich zusammen mit Ytteroilmenit, Samarskit, Columbit und Monazitoïd auf einem Granitgange, der Miascit durchsetzt, in der Nähe von Miask, im Ilmengebirge.

Derselbe ist krystallisirt. Die Krystalle bestehen aus derselben Combination, wie der norwegische Malakon, Fig. 1. Sie bestehen nämlich aus dem Hauptoktaëder P und dem zweiten Prisma m. Von dem ersten Prisma, welches bei dem norwegischen Malakon untergeordnet auftritt, findet sich bei dem ilmenschen keine Spur.

Die Endkantenwinkel des Oktaëders schwankten um 124° herum; eine genaue Messung liess sich nicht ausführen, weil die Flächen nicht spiegelten und etwas gekrümmt waren.

Die Krystalle finden sich nie einzeln eingewachsen, sie bilden stets Drusen. Diese zeigen beim Zerschlagen häufig eine keilförmige Absonderung, die den einzelnen Krystall-Individuen entspricht.

Einige Krystalle zeigen eine den Combinationskanten des Oktaëders parallele Streifung. Sonst ist die Oberfläche der Krystalle gewöhnlich eben und matt, oder doch nur wenig

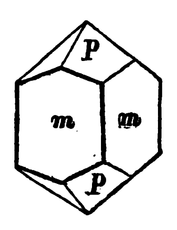
glänzend, von Fettglanz, der zum Demantglanz geneigt ist. Bruch kleinmuschlig, wenig glänzend, von Fettglanz. Absonderungsflächen matt. Farbe nussbraun. Härte zwischen Feldspath und Quarz. Spec. Gew. 3,91.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	31,87	16,50	
Zirkonerde	59,82	15,72	16,66
Eisenoxydul	3,11	0,68	
Manganoxydul	1,20	0,26	
Wasser	4,00	3,55	
	100,00		

Das Mineral ist also nach der Formel $2\dot{Z}r_2\ddot{S}i + \dot{H}$ zusammengesetzt, welche Mischung mit der des Malakons übereinstimmt.

Fig. 1.



IV.

Ueber quantitative Bestimmung von Phosphor in metallischem Eisen und Eisenerzen.

Von

Ullgren.

(Öfversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850. Nr. 3. p. 61.)

Wallmark theilte die Versuche von Ullgren mit, welche auf zweierlei Weise zufriedenstellende quantitative Bestimmungen der Phosphorsäure in jenen Verbindungen gaben, während die Methoden von H. Rose und Fresenius zur Abscheidung der Phosphorsäure unter den vorliegenden Verhältnissen nicht hinlänglich befriedigende quantitative Resultate lieferten.

Die *erste Methode* ist folgende: Die mit der angemessenen Menge Salpetersäure dargestellte Eisenlösung wird nach dem Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft. (Der Zusatz von etwas Salzsäure ist zur vollständigen Oxydirung des Phosphors zu Phosphorsäure nothwendig.) Diese etwas verdünnte Lösung giesst man unter Umrühren in eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium und kieselsaurem Kali, wovon das erstere mehr betragen muss, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist. Es wurden angewendet auf 1 Gr. Eisen 5 Gr. Schwefelkalium (dargestellt durch Glühen von 1 Th. Kienruss mit $3^1/_2$ Th. schwefelsaurem Kali) und 1 Gr. Kieselglas (dargestellt durch Schmelzen von 1 Th. gepulvertem Quarz mit $2^1/_2$ Theil einer Mischung aus 5 Th. kohlensaurem Kali und 4 Th. kohlensaurem Natron). Im Niederschlag sind die etwa vorhandenen electropositiven Metalle als Schwefelmetalle, und die Kalk-, Talk- und Thonerde als kieselsaure Salze enthalten, während in der Lösung phosphorsaures Kali und die Schwefelsalze der electronegativen Metalle sich befinden. Beim Filtriren läuft anfangs eine klare, dann eine grünliche trübe Flüssigkeit ab, welches letztere man durch vorhergehenden ausreichenden Zusatz von frisch gefälltem noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd verhindert. Dadurch werden auch die electronegativen Schwefelmetalle ausgefällt, indem das Bleisalz das Schwefelkalium zersetzt. Der Niederschlag auf dem Filtrum wird mit Wasser ausgewaschen, welches $^1/_{10}$ seines Volumens einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und etwas kaustisches Ammoniak enthält. Die Lösung dampft man fast zur Trockne, befeuchtet die Masse mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt zuletzt die 1 Stunde lang erwärmte Lösung von der Kieselsäure ab. Die durchfiltrirte Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure und fast immer geringe Spuren eines Metalles, welches in gewissen Eigenschaften dem Eisen gleicht und an einem andern Orte genauer besprochen werden soll. Man vermischt sie mit Weinsäure, wodurch die Fällung jenes Metalloxydes verhindert wird, und fällt die Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise durch schwefelsaure Talkerde.

Die wichtigsten Erfordernisse für das Gelingen dieser Me-[illegible] sind: die möglichste Neutralität der salzsauren Eisenlösung [illegible]r stete Ueberschuss von Schwefelkalium und kieselsaurem

Kali während der Fällung. Ein Uebelstand ist, dass man das hinlängliche Ausgewaschensein der Schwefelmetalle nicht durch Verdunsten einer Probe des Waschwassers prüfen kann, weil das mit den kieselsauren Erden niedergefallene kieselsaure Kali sich während des Auswaschens zersetzt und auflöst. Directe Versuche aber haben gezeigt, dass die Fällung von 1 Gr. Eisen mit 1 Quart des ammoniakhaltigen Waschwassers vollständig hinreichend ausgewaschen ist.

Die *zweite Methode* ist noch kürzer als die erste; sie wird folgendermaassen ausgeführt. Man bereitet sich Lösungen von 8 Gr. Weinsäure und 14 Gr. Cyankalium, jede für sich möglichst concentrirt, löst 1 Gr. Eisen in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure. Dann setzt man die Weinsäurelösung zur Eisenlösung, fügt hinlänglich schwefelsaure Magnesialösung hinzu, übersättigt mit grossem Ueberschuss von Ammoniak und mischt zuletzt die Cyankaliumlösung zu. Zu dieser tief rothen Flüssigkeit wird vorsichtig von einer concentrirten Lösung von Schwefelkalinm so lange zugesetzt, bis die anfangs hellgelb gewordene Flüssigkeit wieder dunkel gefärbt ist. Nach ein paar Stunden findet sich in dem bedeckten Gefäss ein heller Niederschlag, der aus sämmtlicher Phosphorsäure, an Ammoniak und Talkerde gebunden, und etwas Schwefel besteht. Er wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet bis zum Verbrennen des Schwefels erhitzt und hierauf mit kohlensaurem Kali und Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse kocht man mit Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure stark an und dampft etwas ein, während welcher Zeit die Pyro-Phosphorsäure in gewöhnliche sich umwandelt. Nach dem Zusatz von etwas Weinsäure und überschüssigem Ammoniak wird alsdann durch Talkerdesalz die Phosphorsäure gefällt.

Das eben beschriebene Verfahren gründet sich auf das Verhalten der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde, in geringen Mengen in ammoniakalischen Lösungen von weinsaurem Eisenoxyd gelöst zu bleiben, in Eisencyanürkalium aber nicht. Die Verwandlung des Eisenoxydsalzes in Kaliumeisencyanür bewirkt der Zusatz von Schwefelalkali, welches das Eisenoxyd reducirt. Gleichzeitig entstehen dabei auch andere unbekannte Verbindungen, wie man aus der dunkeln Farbe schliessen kann, aber

3*

sie beeinträchtigen die Fällung der Phosphorsäure nicht. Und diese dunkel gefärbte Flüssigkeit ist gerade das Merkmal für den hinreichenden Zusatz von Schwefelalkali, in ihr bleiben alle dem Eisen etwa beigemengten electronegativen Metalle als Schwefelsalze gelöst.

Natürlich darf bei Anwendung dieser Methode in dem Eisen keine bemerkenswerthe Quantität Kalk enthalten sein. Diess ist auch bei den allermeisten Eisensorten der Fall. Will man aber jene Methode zur Analyse von Eisenerzen anwenden, so muss man sie mit Rücksicht auf den vorhandenen Kalk so abändern: man verfährt anfangs wie oben angegeben, setzt aber statt der Lösung des Magnesiasalzes Chlorcalciumlösung zu, damit sich alle Phosphorsäure an Kalkerde binde. Die phosphorsaure Kalkerde wird dann durch Schwefelsäure zersetzt, mit Alkohol der Gyps abgeschieden, das Filtrat mit Ammoniak gesättigt, mit Weinsäure und schliesslich mit der Auflösung eines Talkerdesalzes versetzt.

Zu den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln bei Fällung der Phosphorsäure muss hier noch hinzugefügt werden die Prüfung des Cyankaliums, welches Ullgren als Produkt des Handels stets phosphorsäurehaltig fand: Er befreite es davon vor seiner Anwendung einfach durch Zusatz von Ammoniak und einem Talk- oder Kalkerdesalz, je nachdem er Eisen oder Eisenerze analysirte. Eben so kann auch das Schwefelalkali gereinigt werden, wenn es etwa phosphorsäurehaltig sein sollte.

Zu Belegen für die Zweckmässigkeit der beiden Methoden sind Analysen von Ullgren, Blombergsson und Lundin beigefügt. Man nahm Eisenchlorid, wovon 1 Gr. 0,2218 Gr. metallisches Eisen enthielt und wasserfreies phosphorsaures Natron.

1. Nach der ersten Methode mit Kieselglas.

A. Von Ullgren. 13,01 Gr. Eisenchlorid mit 0,01 Gr. $\dot{N}a_2\,\dddot{\dddot{P}}$ und ungewogenen Mengen von $\dddot{A}l\dddot{S}_3$, CaCl, MgCl vermischt, gaben 0,00725 Gr. phosphorsaure Magnesia. Vom Gewicht des Eisens waren 0,073 p. C. Phosphor in der Lösung, davon wurden wieder erhalten 0,063, also Verlust 0,01 p. C.

B. Von Blombergsson. 9,04 Gr. Eisenchlorid, mit 0,006 Gr. $\dot{N}a_2\dddot{\dddot{P}}$ und unbestimmten Mengen $\dot{M}g$, $\dot{C}a\ddot{C}$ und Alaun ver-

mischt, gaben 0,0051 Gr. $\dot{Mg}_2\dddot{P}$ = 0,078 p. C. Phosphor. Ursprünglich waren vorhanden 0,0698 p. C. Phosphor, also Ueberschuss von 0,01 p. C.

2. Nach der zweiten Methode mit Cyankalium.

A. Von Ullgren.

a) 4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,001 $\dot{Na}_2\dddot{P}$, Talkerde und Alaun vermischt, gaben 0,009 Gr. $\dot{Mg}_2\dddot{P}$, das ist ein Ueberschuss 0,003 p. C. Phosphor.

b) 4,51 Gr. Eisenchlorid mit 0,0043 $\dot{Na}_2\dddot{P}$, und je einigen Centigrammen von $\dot{Ca}\ddot{N}$, $\ddot{As}$, $\dddot{Wo}$, $\dddot{Mo}$, $\dddot{V}$, $\ddot{U}+UCl_3$, $SnCl_2$, $\dot{Zn}\ddot{S}$, $\dot{Sb}Cl_5$, gaben einen nach dem Glühen röthlichen Talkerdeniederschlag, welcher in Salpetersäure gelöst und von Neuem gefällt, weiss war; er betrug 0,0036 Gr., diess entspricht einem Verlust von 0,001 p. C. Phosphor.

B. Von Lundin.

4,51 Gr. Eisenchlorid, mit 0,003 Gr. $\dot{Na}_2\dddot{P}$ und den vorher genannten Verbindungen vermischt, auch eben so behandelt, gaben 0,0023 $\dot{Mg}_2\dddot{P}$, diess entspricht einem Verlust von 0,0062 p. C. Phosphor.

V.

Ueber das Vorkommen des Arseniks in den Pflanzen.

Von

Prof. **W. Stein.**

Aus d. polyt. Centralblatte 1851, d. 15. April vom Verfasser mitgetheilt.

In meiner ersten Mittheilung*) habe ich im Allgemeinen das Vorhandensein des Arseniks in den Pflanzen darzuthun gesucht und schliesslich die Frage angeregt, in welcher Form dasselbe, ob als salzartige Verbindung oder im elementaren Zustande, verbunden mit den übrigen Organogenen, darin enthalten sei. Im Gegenwärtigen will ich die Versuche beschreiben, welche ich seitdem

*) D. Journ. 51. p. 302.

angestellt habe, sowohl um die letzterwähnte Frage als auch um weitere Belege für den ersten allgemeinen zubringen.

Zuvor mögen nur noch einige allgemeine Bemerkung das Verfahren, welches ich eingehalten habe, Platz fin Voraussetzung, dass das Arsenik beim vollständigen Ei der zu untersuchenden Stoffe doch wohl verflüchtigt könne, veranlasste mich, die Einäscherung, wenn gleich rasch einzuleiten, doch nicht so lange fortzusetzen, bis al zerstört war. Ein Versuch, den ich anstellte, um einem die Gegenwart des Arseniks im Roggenstroh zu beweisen, mich endlich, dass das Gelingen eines solchen von der digen Einäscherung wesentlich abhängt. In diesem V verbrannte ich Stroh, wie gewöhnlich, auf einer flachen Pfanne, übergoss die kohlenreiche Asche mit reiner Sch säure und brachte die ganze Masse in einen Marsh'sche parat, aus welchem bereits Wasserstoff sich entwickelt durch die angestellte Probe als arsenikfrei erkannt wo war. Anstatt dass nun, wie ich erwartete, das Arsenik und deutlich sich zeigte, kam nur eine kaum wahrnehmbare zum Vorschein. Ich kam schliesslich auf den Gedanken, die unvollständige Einäscherung die Ursache davon sein m liess deshalb die Kohle durch Absieben mittelst eines fe Siebes von der feinern Asche trennen, erhitzte sie dann Neuem u. s. f., so dass ich endlich eine nur mit sehr we Kohle vermischte Asche erhielt, die nun nicht allein augenblick deutliche Arsenikreaction gab, sondern auch in viel gering Menge sich wirksam erwies. Es ist mir hierdurch sogar mögli geworden, in einigen Fällen *die Menge* des Arseniks als ar niksaure Ammoniakmagnesia zu bestimmen. Dass indessen d Gegenwart der Kohle als solche das Eintreten der Arsenikreacti nicht verhindert, glaube ich nach einem direct zu dieser Absic angestellten Versuche schliessen zu dürfen, in welchem ich ei grosse Menge Kohlenpulver mit einer kleinen Menge eines ars nigsauren Salzes in den Apparat brachte und eben so deutli als anhaltend Arsenikflecken aus der Flamme des angezündete Gases erhielt.

Nichtsdestoweniger findet gewiss ein verhältnissmässig grosser Verlust an Arsenik dadurch statt, dass ein Theil davon aus den

den arsenigsauren Salzen durch Reduction entfernt
ıderer Theil wohl auch als arsenige Säure entweicht,
die vorhandenen Basen gebunden worden zu sein.
en mit Salpeter dürfte kaum geeignet sein, diesen
eseitigen, weil durch die stürmische Gasentwickelung
heile der Substanz wie der gebildeten Producte fort-
den. Ich habe darum die Verbrennung in einem ge-
Apparate und im Sauerstoffstrome versucht. Hier
ler Uebelstand ein, dass in einem kleinen Apparate
verbrannt werden kann und in einem weiten Gefässe
n stattfinden. Die beste Methode, die ich in der
zu prüfen angefangen habe, scheint mir die zu sein,
lurch längere Zeit dauernde Digestion mit Schwefel-
lem Sandbade zu lösen oder doch in einen Brei zu
alsdann rauchende Salpetersäure zuzusetzen und bis
digen Verjagung der letztern abzudampfen. Ich er-
i einen kohligen Rückstand, den ich mit Wasser aus-
durch eine vollkommen farblose Lösung, welche durch
serstoff ausgefällt wurde. Den kohligen Rückstand
ch in einer Röhre im Sauerstoffstrome, zersetzte die
ı gereinigte Schwefelsäure und behandelte die Lösung
nit Schwefelwasserstoff.

laufe meiner fortgesetzten Versuche bin ich immer
wieder zur Prüfung der Reinheit meiner Reagentien
nmen und glaube das Folgende hierüber mittheilen
weil stets von Neuem die Behauptung laut wird, dass
glich sei, das Zink frei von Arsenik zu erhalten. Im
inne des Wortes ist diese Behauptung gewiss richtig,
gilt sie von der Reinheit aller unserer Reagentien;
h jedoch hier natürlich nur um die Reinheit in einem
de handeln, dass wir mit den gewöhnlichen Hülfs-
geübten Sinnen die Beimischung nicht mehr zu er-
mögen, und bis zu einem solchen Grade lässt sich
uf eine einfache Weise reinigen. Man braucht nur
s eisernen Stabes kleine Mengen (Messerspitzen voll)
r in das geschmolzene Metall zu wiederholten Malen
upt so lange einzurühren, bis eine herausgenommene
als arsenikfrei zeigt. Eine ähnliche Reinigungsme-

thode ist schon früher von Meillet*) vorgeschlagen worden, der anräth, das granulirte Metall mit Salpeter zu schichten und niederzuschmelzen. Mit einem so gereinigten Zink habe ich Stunden lang Wasserstoffgas entwickelt und dasselbe durch eine glühende Röhre geleitet, ohne Zeichen von Arsenik, weder in der Röhre noch auf einer Porcellanschale, zu erhalten. Wohl aber habe ich sowohl an der Spitze der Röhre, wenn das Gas beim Ausströmen verbrannt worden war, als an der Stelle, wo die Röhre zum Glühen erhitzt worden war, schwärzlich-gelbbraune, mehr oder weniger dunkle Stellen und Ringe wahrgenommen. Wovon diese Färbung herrührte, bin ich bis jetzt noch nicht im Stande gewesen mit Bestimmtheit zu ermitteln, ich habe jedoch damit folgende Versuche angestellt:

Die Stellen lassen sich im Wasserstoffstrome erhitzen, ohne sich zu verflüchtigen;

im Sauerstoffstrome erhitzt, wurden sie nicht verändert;

ebensowenig durch Kochen mit rauchender Salpetersäure;

das Glas wurde auf Blei untersucht, ohne dass auch nur Spuren davon aufzufinden waren;

das Ansehen der Flecken änderte sich nicht, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas erhitzt wurden.

Die Färbung entstand nicht, wenn dieselbe Röhre, welche beim Glühen im Wasserstoffgas eine solche angenommen hatte, an einer andern Stelle ohne die Mitwirkung von Wasserstoffgas geglüht wurde. Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass die Ursache der Fleckenbildung nicht im Glase selbst, sondern im Wasserstoffgase gesucht werden muss und dass der sie verursachende Stoff, sei er nun Kohlenstoff oder ein mechanisch mit fortgeführtes Metall, jedenfalls mit dem Glase zusammen geschmolzen war.

Ich habe ferner das so gereinigte Zink in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft, durch wiederholtes Uebergiessen mit Salzsäure und Wiedereindampfen zur Trockenheit alle Salpetersäure verjagt, endlich die angesäuerte Masse mit Wasser übergossen, wobei viel Eisenoxyd hinterblieb, und die abfiltrirte Lösung mit überschüssiger schwefliger Säure abgedampft, um alles Eisenoxyd in Oxydul und alle möglicherweise

*) Dingler's polyt. Journ., LXXXIII. S. 205.

vorhandene Arseniksäure in arsenige überzuführen. Als ich nun durch die schliesslich wieder hergestellte Lösung, nachdem sie durch Salzsäure angesäuert war, Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung der Flüssigkeit leitete, erhielt ich einen geringen dunkelfarbigen Niederschlag, welcher von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen, an Ammoniakflüssigkeit keine Spur von Arsenik abgab.

Ausser dem Arsenik war durch die angegebene Behandlung aus dem unreinen Zink auch der Schwefel vollständig entfernt worden, von welchem dasselbe eine so grosse Menge enthalten hatte, dass bei der Entwickelung von Wasserstoff stets grosse Mengen von Schwefelwasserstoff sich gleichzeitig entwickelten. Die Schwefelsäure, deren ich mich in den nachfolgenden Versuchen bediente, eben so die Salzsäure, wenn ich sie in Anwendung brachte, habe ich, nachdem sie mit dem dreifachen Gewichte Wassers verdünnt worden war, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Durch schwaches Erhitzen wurde der Schwefelwasserstoff entfernt und schliesslich die Säure durch Asbest filtrirt.

Ich gehe nun zu den Versuchen über, welche ich, unter Anwendung der nach eben beschriebener Art gereinigten Reagentien, angestellt habe, um zu ermitteln, ob das Arsenik in allen Theilen der Pflanzen, oder nur in gewissen Erzeugnissen derselben, enthalten sei, und ob und in welchen Erzeugnissen des thierischen Organismus es sich finde.

Auf die früheren Versuche mit Getreidesamen mich stützend, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass das Arsenik nicht in allen Theilen der Pflanzen vorkomme und dass es nicht im Amylum und Kleber enthalten sein könne. Da ich es ferner im Stroh in grösster Menge gefunden hatte, so lag es nahe, die Cellulose als den Hauptsitz desselben anzusehen. Ich digerirte daher 1 Pfd. gekrempelte Baumwolle wiederholt mit warmem destillirtem Wasser, mit verdünnter Aetznatronlauge, verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wiederum mit reinem Wasser, trocknete und äscherte ein. Die Asche gab, im Marsh'schen Apparate behandelt, deutliche und im Chlorkalk augenblicklich lösliche Arsenikflecke. Dieser Versuch wurde mit einem zweiten Pfund Baumwolle mit gleichem Resultate wiederholt. Dadurch war also der Beweis geliefert, nicht allein dass die Cellulose, wenigstens

vorzugsweise, das Arsenik enthält, wenn er in der Pflanze vorkommt, sondern auch, dass in dem Vaterlande der Baumwolle der Boden eben so gut arsenikhaltig ist, wie bei uns.

Die Asche von alter, in ähnlicher Weise behandelter Leinwand zeigte sich gleichfalls arsenikhaltig. Ebenso verhielt sich ungeleimtes Papier. Auch in dem Faserstoff der Kartoffeln fand ich das Arsenik und zwar auf folgende Weise: 2 Loth des auf gewöhnliche Art dargestellten Faserstoffs wurden mit einem Malzauszuge digerirt, um alles Amylum zu entfernen, dann gut ausgewaschen, getrocknet und eingeäschert. Die Asche wurde mit gereinigter Salzsäure extrahirt, durch die saure Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und ein braun gefärbter Niederschlag erhalten. Dieser wurde mit Schwefelammonium digerirt und nach der Angabe im ausführlichen Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose behandelt, um arseniksaure Ammoniakmagnesia darzustellen, welche endlich, in den Marsh'schen Apparat gebracht, sofort das Arsenik, auch von einer verhältnissmässig so geringen Menge Faserstoff, deutlich zu erkennen gab.

Um zu sehen, ob auch die Rindensubstanz Arsenik enthalte, untersuchte ich sowohl die Asche von ausgelaugter Gerberlohe, als die der Eichenrinde selbst, fand jedoch darin kein Arsenik.

Wenn nun, wie es aus den angeführten Versuchen hervorzugehen scheint, die Holzfaser vorzugsweise der Sitz des Arseniks ist, so würde daraus a priori auf das Nichtvorkommen desselben im thierischen Organismus geschlossen werden können. Es würde nämlich angenommen werden können, dass die Holzfaser, als unverdaulich, durch den Körper hindurchgeht, ohne ihren Arsenik an denselben abzugeben. Es müssten aber in diesem Falle die Excremente einen Arsenikgehalt zeigen.

Ich liess, um mich hiervon zu überzeugen, Kuhexcremente durch ein feines Sieb schlagen, um alle Fasern zurückzuhalten, das durchgelaufene aber eindampfen und einäschern. Die Asche mit gereinigter Schwefelsäure angesäuert, lieferte, im Marsh'schen Apparate behandelt, sehr deutliche Arsenikflecken auf der Porcellanschale.

Ich untersuchte nun aber auch die Asche von thierischem Faserstoff, den ich aus 2 Pfd. Rindsblut abgeschieden und gut ausgewaschen hatte, ferner die aus derselben Blutmenge erhaltene Asche des Albumins, Globulins und Haematins, sodann die des Caseins,

welches ich aus 2 Pfd. Kuhmilch abgeschieden hatte, eben so wiederholte ich die Prüfung von Asche aus Rindsknochen, ohne Arsenik auffinden zu können. Daraus will ich allerdings nicht die Behauptung aufstellen, dass in diesen Stoffen überhaupt gar kein Arsenik vorhanden, wohl aber, dass seine Menge zu gering sei, um unzweifelhaft erkannt zu werden.

Durch blosses Auskochen der Stoffe mit Wasser ist es mir nie gelungen, das Arsenik auszuziehen, auch die sauren und alkalischen Waschflüssigkeiten der Baumwolle enthalten dasselbe nicht und diess bestärkt mich in der Ansicht, dass es als Element sich den Elementen der Cellulose beigemengt befindet.

Der Menge nach habe ich das Arsenik als arseniksaure Ammoniakmagnesia bestimmt 1) in alter Leinwand; 2) im Roggenstroh, welches in der Nähe der Muldener Hütten bei Freiberg gewachsen war, und 3) in der Asche der Kuhexcremente.

1) 108 Grm. Leinwand lieferten 0,003 arsensaure Ammoniakmagnesia, welche entspricht 0,0012 metallischen Arseniks; es sind sonach in 10000 Theilen enthalten 0,11 Arsenik.

2) 41,5 Grm. Asche des genannten Strohes lieferten 0,023 arseniksaure Ammoniakmagnesia, welche entsprechen 0,009 met. Arseniks; es sind sonach in 10000 Asche nahezu 2 Arsenik, oder in 10000 Theilen Stroh, wenn man annimmt, dass dasselbe 4% Asche enthalte, 0,09 enthalten.

Wenn aber das Resultat auch nur ein annäherndes ist, so erscheint es immerhin auffallend, dass dieses Stroh, welches einem Boden entnommen war, dessen Vegetation fortwährend durch die Einwirkung arsenikalischer Dämpfe zerstört wird, nicht grössere Mengen von Arsenik zu erkennen gab. Da indessen bei dem Einäschern ohne Zweifel ein grosser Theil des Arseniks verloren geht und gewiss ein um so grösserer, je grössere Mengen Substanz man verbrennt, so lässt sich vorläufig aus der angeführten Zahl noch nicht schliessen, dass das Arsenik das Wachsthum dieses Strohes nicht habe beeinträchtigen können. Dagegen habe ich in demselben neben dem Arsenik eine beträchtliche Menge Blei gefunden, dem wohl ein grosser Antheil der giftigen Wirkung der Hüttendämpfe auf die Vegetation zugeschrieben werden kann. Die genannten 41,5 Grm. Asche hatten nämlich geliefert 0,062 schwefelsaures *Bleioxyd*, entsprechend 0,045 reinem Blei-

oxyd; mithin in 10000 Theilen Asche 10 oder in 10000 Theilen Stroh 0,4.

3) 50 Grm. Asche von Kuhexcrementen lieferten 0,088 arseniksaure Ammoniakmagnesia, entsprechend 0,015; mithin in 10000 Theilen 3,000. Neben dem Arsenik waren in der untersuchten Asche an electronegativen Metallen noch in erkennbaren Mengen enthalten: Kupfer, Blei und Zinn.

Wenn man berücksichtigt, wie sehr die Eigenschaften gewisser Metalle verändert werden durch äusserst geringe Beimischungen von fremdartigen Stoffen, z. B. die des Kupfers durch Kohle, Blei, Arsenik; des Eisens durch Phosphor, Schwefel u. s. w., so kommt man auf den Gedanken, dass die Cellulose ihre von dem isomeren Amylum so verschiedenen Eigenschaften möglicherweise dem Vorhandensein von Arsenik oder diesem ähnlichen unorganischen Stoffen verdanke. Wir sind dabei keinesweges genöthigt, eine Verbindung in stöchiometrischen Verhältnissen zu verlangen, da eine grosse Anzahl von unbestreitbaren Thatsachen den Beweis liefert, dass die verschiedenen physikalischen und selbst chemischen Eigenschaften verschiedener Körper nur in einer verschiedenen Molekularanordnung ihren Grund haben. Diese verschiedene Anordnung ist aber unzweifelhaft in manchen Fällen die Folge sogar mechanischer Einwirkungen oder des Hinzutretens fremdartiger Stoffe, welche die Richtung, in der sich die Moleküle anziehen, ändern, und gewiss wird es nöthig sein, mehr als bis jetzt geschehen, den mit manchen organischen Verbindungen so unzertrennlich verbundenen unorganischen Stoffen Rechnung zu tragen, wenn es sich darum handelt, ihre verschiedenen Eigenschaften bei gleicher oder nahe gleicher chemischer Zusammensetzung zu erklären.

VI.

Ueber die zusammengesetzten Harnstoffe.

Von

Adolph Wurtz.

(Compt. rend. XXXII, p. 414.)

Unter den Reihen, die man aus den zusammengesetzten Ammoniaken darstellen kann, sind wohl Wenige, die ein so hohes

theoretisches Interesse darbieten, als die Reihe, die sich an den gewöhnlichen Harnstoff anknüpft. Die verschiedenen Glieder dieser Reihe bilden sich eben so wie der gewöhnliche Harnstoff durch die gegenseitige Einwirkung der Elemente der Cyansäure und der Elemente irgend einer Ammoniakbase. Wenn man z. B. Cyansäure auf Methylamin einwirken lässt, so bildet sich, wie ich schon früher *) angegeben habe, eine Verbindung, die sich zum gewöhnlichen Harnstoff verhält, wie das Methylamin zum Ammoniak. Man muss diese Verbindung betrachten als Harnstoff, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl C_2H_2 ersetzt worden ist:

$$C_4H_6N_2O_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} N_2O_2$$

Zur Darstellung dieses Körpers braucht man nur Lösungen von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol auszuziehen. Das durch doppelte Zersetzung sich bildende cyansaure Aethylamin erleidet durch die Einwirkung der Wärme eine Metamorphose, welche der des cyansauren Ammoniaks analog ist, und es bildet sich ein Harnstoff, der sich von dem gewöhnlichen nur durch die Elemente von C_2H_2 unterscheidet, die er mehr enthält.

Es ist demnach sehr einfach, das Methylamin durch eine andere Ammoniakbase zu ersetzen und auf diese Weise eine Reihe von Verbindungen darzustellen, die in Bezug auf ihre Constitution und ihre Eigenschaften dem gewöhnlichen Harnstoffe analog sind. Leichter aber lassen sich diese Verbindungen nach einem Verfahren darstellen, das ich vor einigen Jahren angegeben habe und das darin besteht, die Cyansäure durch die Cyansäureäther zu ersetzen, und letztere direct mit Ammoniak zu behandeln **). Nicht nur das gewöhnliche Ammoniak, sondern auch die Ammoniakbasen und gewisse flüchtige natürliche Alkaloïde wirken heftig auf die Cyansäureäther ein. Die zahlreichen Körper, welche man auf diese Weise erhält, besitzen folgende allgemeine Eigenschaften: sie verhalten sich gegen Lakmuspapier neutral, verbinden sich mehr oder minder leicht mit Salpetersäure und zerfallen bei der Einwirkung von Kali in Kohlensäure und Ammoniak.

*) D. Journ. LII, p. 196.
**) D. Journ. XLV, p. 318.

Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel:

$$C_m H_n N_2 O_2$$

ausgedrückt.

Ich nenne diese Körper *zusammengesetzte Harnstoffe*, weil dieselben betrachtet werden müssen als gewöhnlicher Harnstoff, in welchem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein oder mehrere zusammengesetzte Molekulargruppen ersetzt worden ist.

Ich will in der Kürze die Eigenschaften und die Zusammensetzung der von mir dargestellten zusammengesetzten Harnstoffe angeben.

Methylharnstoff $C_4 H_6 N_2 O_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right\} N_2 O_2$, krystallisirt in vollkommen durchsichtigen langen vierseitigen Prismen. Diese Krystalle zerfliessen. Ihre wässerige, vollkommen neutrale Lösung, wird, wenn sie hinreichend concentrirt ist, durch Salpetersäure, eben so wie eine Lösung von gewöhnlichem Harnstoff gefällt.

Salpetersaurer Methylharnstoff $C_4 H_6 N_2 O_2$, NHO_6 ist im Wasser weit weniger löslich als der Methylharnstoff selbst.

Bimethylharnstoff. Diese Substanz krystallisirt leicht, schmilzt ungefähr bei 97°, bleibt an der Luft unverändert, lässt sich unzersetzt verflüchtigen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Diese Verbindung ist, wie aus der Zusammensetzung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben hervorgeht, vollkommen identisch mit demjenigen Körper, den ich durch die Einwirkung von Wasser auf cyansauren Holzäther erhielt. Die Zusammensetzung des Bimethylharnstoffs wird meiner Analyse zufolge durch die Formel: $C_6 H_8 N_2 O_2$ ausgedrückt. Dieser Körper ist isomer mit dem Aethylharnstoff, unterscheidet sich aber von dem letzteren vollständig durch seine Eigenschaften, wie auch nicht anders in Folge seiner Constitution zu erwarten ist, denn:

$$C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (C_2 H_3)_2 \end{matrix} \right\} N_2 O_2$$

Kali zersetzt den Bimethylharnstoff in Kohlensäure und Methylamin; diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Bimethylharnstoff.}} + 2KO + 2HO = 2(CO_2, KO) + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

Die Entstehungsweise des Bimethylharnstoffs lässt sich auf folgende Weise anschaulich machen:

1) $\underbrace{2C_4H_3NO_2}_{} + \underbrace{2HO}_{} = 2CO_2 + \underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{}$

Cyansaur. Holzäther. Bimethylharnstoff.

2) $\underbrace{C_4H_3NO_2}_{} + \underbrace{C_2H_5N}_{} = \underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{}$

Cyans. Holzäther, Methylamin. Bimethylharnstoff.

Ich verband Bimethylharnstoff, der nach den beiden vorstehenden Methoden erhalten worden war, mit Salpetersäure, und erhielt in beiden Fällen ein salpetersaures Salz von der Formel: $C_6H_8N_2O_2$, NHO_6.

Aethylharnstoff $C_6H_8N_2O_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} N_2O_2$

Diese Verbindung ist löslich in Wasser und Alkohol und setzt sich aus der alkoholischen Lösung in voluminösen Prismen ab. Diese Krystalle zersetzen sich bei 200°, entwickeln Ammoniak und veranlassen die Bildung verschiedener fester Producte, die ich von einander getrennt habe und ausführlich in meiner Abhandlung beschreiben will. Die wässerige Lösung von Aethylharnstoff zersetzt sich durch Chlor und es entsteht eine sehr schwere chlorhaltige Flüssigkeit, die zuweilen von einem Tag zum andern zu einer krystallinischen Masse gesteht. Salpetersäure fällt die wässerige Lösung nicht, wohl aber erhält man eine Verbindung von Aethylharnstoff mit dieser Säure, wenn man die saure Flüssigkeit unter der Luftpumpe abdampft.

Biäthylharnstoff. Dieser Körper, den ich seiner Zeit durch die Einwirkung von Wasser auf cyansaures Aethyloxyd erhalten habe *) ist identisch mit demjenigen, den man erhält, wenn man cyansaures Aethyloxyd mit Aethylamin behandelt. Beide Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1) $2C_6H_5NO_2 + 2HO = 2CO_2 + C_{10}H_{12}N_2O_2$

2) $\underbrace{C_6H_5NO_2}_{} + \underbrace{C_4H_7N}_{} = \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{}$

Cyans. Aethyloxyd. Aethylamin. Biäthylharnstoff.

Wenn man die wässerige Lösung von Biäthylharnstoff, der nach dem einen oder dem andern Verfahren dargestellt ist, mit Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit im Wasserbade abdampft, so erhält man in rhombischen Prismen vollkommen

*) D. Journ. XLV, p. 316.

krystallisirten Biäthylharnstoff. Diese Krystalle sind sehr s
und zerfliesslich und enthalten $C_{10}H_{12}N_2O_2, NHO_6$.

Wenn man Cyansäureäther mit Methylamin behandelt, erhält man einen sehr leicht zerfliesslichen Harnstoff von Formel:

$$C_8H_{10}N_2O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2O_2.$$

Es ist diess *Methyl-Aethylharnstoff*.

Amylharnstoff $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N_2O_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf cyansau Amyläther. Ich habe diesen Harnstoff nur in sehr klei Menge erhalten. Er verbindet sich mit Salpetersäure zu ei krystallisirbaren, an der Luft unveränderlich bleibenden V bindung.

Den *Aethylamylharnstoff* erhält man beim Behandeln cyansaurem Aethyloxyd mit Amylamin:

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyans.Aethyloxyd.}} + \underbrace{C_{10}H_{11}N}_{\text{Amylamin.}} = \underbrace{C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N_2O_2}_{\text{Aethylamylharnstoff.}}$$

Das Anilin löst sich in cyansaurem Aethyloxyd unter deutender Wärmeentwickelung auf. Beim Erkalten erstarrt Flüssigkeit zu einer krystallinischen aus *Phenyl-Aethylharns* $C_{18}H_{12}N_2O_2$ bestehenden Masse. Kali zersetzt diese allmähl in Kohlensäure, Anilin und Aethylamin, wie aus folgen Gleichung hervorgeht:

$$\underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_2} + 2KO + 2HO = 2(KO, CO_2)$$
$$+ \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_4H_7N,}_{\text{Aethylamin.}}$$

Das Coniin löst sich gleichfalls in cyansaurem Aethylo unter Wärmeentwickelung auf, und bildet sogleich einen zusa mengesetzten Harnstoff, der beim Erkalten zu einer Masse starrt. Ohne Zweifel würde dasselbe auch bei dem Picol Toluidin und anderen flüchtigen Alkaloïden, die ein Aequival Stickstoff enthalten, statt finden.

Das Nicotin, dessen Aequivalent noch nicht mit Gewissheit ermittelt worden ist, wirkt ebenfalls, obgleich langsam auf den Cyansäureäther und erzeugt eine in schönen Schuppen krystallisirende Verbindung, deren Analyse zur Bestimmung der Constitution des Nicotins führen kann.

Die Harnstoffe, deren Bildungsweisen in dem Vorstehenden beschrieben worden sind, gehören augenscheinlich zweien Reihen an.

Zu der einen Reihe muss man alle die Verbindungen zählen, die von dem gewöhnlichen Harnstoff durch Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch eine zusammengesetzte Molekulargruppe entstehen; zu der andern gehören diejenigen, die sich aus dem gewöhnlichen Harnstoffe durch Substitution zweier Aequivalente Wasserstoff durch zwei zusammengesetzte Molekulargruppen bilden:

Methylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2O_2$ Bimethylharnst. $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$

Aethylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$ Biäthylharnst. $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$

Amylharnstoff $C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N_2O_2$ Methyläthylharnst. $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$

Aethylamylharnst. $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N_2O_2$

Phenyläthylharnst. $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$

Conyläthylharnst. *) $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_{16}H_{12}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$

*) Diese aus dem Coniin entstehende Verbindung kann wohl kaum *Conyläthylharnstoff*, d. h. ein Harnstoff sein, in welchem ein Aeq. H. durch ein Aeq. C_4H_5 und ein zweites Aeq. H. durch ein Aequivalent Conyl $C_{16}H_{13}$ vertreten ist. Nach dieser Ansicht wäre das Coniin *Conylamin*. Nun ist aber wahrscheinlich, dass das Coniin *Dibutyrylamin* d. h. Ammoniak ist, in welchem zwei Aeq. H durch zwei Aeq. Burtyryl C_8H_7 ersetzt worden sind (Vgl. Wagner in d. Journ. LI, p. 238). Nimmt man diese Ansicht über die Constitution des Coniins an, so ist die von Wurtz dargestellte Verbindung *Dibutyryläthylharnstoff*

Die Leichtigkeit, mit welcher die Ammoniake der Reihe $N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_mH_n \end{matrix}\right\}$ zusammengesetzte Harnstoffe bilden, hat mich veranlasst, auch die Einwirkung der Ammoniake Hofmann's, welche den Reihen $N\left\{\begin{matrix} H \\ (C_mH_n)_2 \end{matrix}\right\}$ und $N(C_mH_n)_3$ angehören, auf den Cyansäureäther zu studiren. Ich behandelte deshalb letztere mit Diäthylamin und Triäthylamin in der Erwartung, Triäthylharnstoff und Quadriäthylharnstoff zu erhalten, wie durch folgende Formeln anschaulich wird:

$$1)\quad C_6H_5NO_2 + \underbrace{N\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diäthylamin.}} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N_2O_2}_{\text{Triäthylharnstoff.}}$$

$$2)\quad C_6H_5NO_2 + \underbrace{N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Triäthylamin.}} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N_2O_2}_{\text{Quadriäthylharnstoff.}}$$

Diäthylamin und Triäthylamin wirken in der That energisch auf den Cyansäureäther ein. Jedoch schien es mir, als wenn diese Reactionen nicht so bestimmt wären, als die vorhergehenden. Die sich bildenden Producte sind zerfliesslicher, flüchtiger und krystallisiren weit schwieriger als die Harnstoffe von der Formel: $C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (C_mH_n)_2 \end{matrix}\right\}N_2O_2$. Die bis jetzt ausgeführten Analysen, von denen einige sich sehr den Resultaten nähern, die obige Formeln verlangen, erlauben mir noch nicht, mich definitiv über diese Reactionen auszusprechen. Schliesslich muss ich aber bemerken, dass mir Hofmann so eben mitgetheilt hat, dass er die fraglichen Harnstoffe durch Verbindung der Cyansäure mit Triäthylamin und Quadriäthylammoniumoxyd erhalten habe.

$$= C_2\left\{\begin{matrix} H \\ (C_8H_7)_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N_2O_2.$$

Da der Harnstoff nur vier Aequivalente ersetzbaren Wasserstoff enthält, so wird sich leicht entscheiden lassen, ob in der fraglichen Verbindung ein oder zwei Aequivalente Wasserstoff enthalten sind, die durch zusammengesetzte Verbindungen ersetzt werden können. Nach Wurtz enthält diese Verbindung zwei Aequivalente, nach der hier ausgesprochenen Ansicht nur ein Aequivalent ersetzbaren Wasserstoff.

VII.
Ueber Ozon-Sauerstoff.

Von
Prof. *Osann*.

Aus Gründen, die am Schlusse dieser Mittheilung entwickelt werden sollen, ziehe ich die Benennung Ozon-Sauerstoff dem Namen Ozon vor. — Es war mir bemerkenswerth, einiges über die Reaction dieses Stoffes in der atmosphärischen Luft zu ermitteln. Zu dem Ende wurden Papiere, bestrichen mit Jodkaliumstärke, in meinem Wohnzimmer, in einer nicht bewohnten Stube und im Freien, in meinem am Hause gelegenen Garten aufgehängt. Schon nach zwölf Stunden war eine Reaction an dem im Garten aufgehängten Papier bemerklich, dagegen konnte ich selbst nach vier Tagen an dem in den Zimmern aufgehängten sicher keine Reaction bemerken. Nur an dem Papier, welches in dem nicht bewohnten Zimmer aufgehängt war, schien sich nach angegebener Zeit etwas bemerkbar zu machen, was vielleicht für eine Reaction angenommen werden konnte, jedoch nicht unzweifelhaft. Nachdem diess fest stand, stellte ich nur Beobachtungen im Freien an. Es wurden nun regelmässig den Abend Papiere aufgehängt und am Morgen. Nachdem eine Zeitlang beobachtet worden war, stellte sich das Ergebniss heraus, dass an den Papieren, welche am Abend aufgehängt worden waren, durchgängig am andern Morgen eine Reaction wahrgenommen wurde. Hingegen war diess nicht immer mit denen der Fall, welche den Tag über der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden waren. Im Allgemeinen zeigte sich ein bedeckter Himmel günstiger für diese Reaction als ein unbedeckter. Es glückte mir eine Thatsache aufzufinden, durch welche diese Beobachtungen eine bestimmtere Gestalt erhielten. Ich hatte am Abend des ersten Pfingstfeiertages vorigen Jahres Reactionspapiere aufgehängt. Als ich sie am andern Morgen früh halb sieben Uhr betrachtete, fand ich eine schöne Reaction an ihnen. Es war ein starker Nebel in der Luft, ein Umstand, der in mir den Gedanken hervorrief, es könne der Nebel günstig auf diese Reaction eingewirkt haben. Ich hing daher sogleich ein neues Reactionspapier auf und bemerkte auch wirklich eine Reaction, als um halb

10 Uhr der Nebel sich verzog. Es führte mich diess weiter zu versuchen, ob nicht auch in der Nacht zur Zeit der niedrigsten Temperatur, wo die Feuchtigkeit sich niederschlägt, das Maximum der Ozon-Reaction statt fände. Um diess zu ermitteln, wurde den Abend ein Reactionspapier aufgehängt und eine Stunde vor Sonnenaufgang ein zweites daneben. Als ich um halb sieben Uhr beide betrachtete fand ich das später aufgehängte fast ebenso geschwärzt, als das, was den Abend vorher aufgehängt worden war. Dieser Versuch wurde mit gleichem Erfolge wiederholt. Es kann demnach die Thatsache als begründet angenommen werden, dass die Hauptreaction der Luft auf Jodkaliumstärke in der Zeit der Niederschlagung der Feuchtigkeit oder der niedrigsten Temperatur zur Nachtzeit stattfindet. Aber womit lässt sich diese Beobachtung in Zusammenhang bringen? In dieser Beziehung ist mir neuerdings in den Notizen von Froriep eine Beobachtung vom Engländer Philipps in die Hände gekommen, welche eine Erklärung abzugeben scheint. Derselbe, der sich neuerdings viel mit Bestimmungen über Luftelectricität abgegeben hat, beobachtete, dass das Maximum der Luftelectricität in derselben Zeit eintritt, in welcher ich das der Ozon-Reaction beobachtete. Da nun Sauerstoffgas und Electricität als Factoren der Erzeugung des Ozon-Sauerstoffes zu betrachten sind, so scheint hierin der Grund für das Maximum der Ozon-Reaction um angegebene Zeit gefunden zu sein.

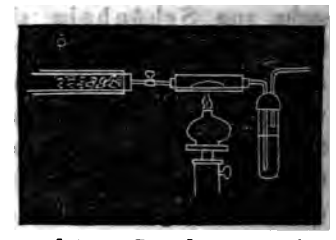
Ich gehe nun noch zu einigen chemischen Versuchen über den Ozon-Sauerstoff über. Als Schönbein vor mehreren Jahren mich hier besuchte, theilte er mir sein Verfahren mit, durch Phosphor Ozon in der atmosphärischen Luft zu erzeugen. Ich machte damals den Vorschlag zu versuchen, ob nicht eine weingeistige Guajaklösung durch Ozon gebläut werde. Wir stellten den Versuch gemeinschaftlich an und er entsprach unserer Erwartung. Seit dieser Zeit ist sowohl von Schönbein als von mir diese Flüssigkeit als Reagens auf Ozon gebraucht worden. Schönbein hat nun die bemerkenswerthe Thatsache aufgefunden, dass Hyperoxyde diese Flüssigkeit bläuen, wenn sie damit geschüttelt werden. Er zog hieraus den Schluss, dass das zweite Atom Sauerstoff in ihnen in einem ozonisirten Zustande sich befinden möchte. Dieser Ausdruck bezeichnet dasselbe, was ich mit der Benennung Ozon-Sauerstoff bezeichnen will. — Die Ver-

suche von Schönbein sind von mir mit rein dargestellten Hyperoxyden wiederholt worden. Ich gelangte hierbei zu denselben Ergebnissen. Sie wurden jedoch von mir erweitert. Ist wirklich das zweite Atom Sauerstoff in den Hyperoxyden Ozon-Sauerstoff, so muss, wenn aus der Menge Sauerstoff, welche das Oxyd zum Hyperoxyd macht, das Atomgewicht berechnet wird, dieser nicht das gewöhnliche des Sauerstoffs, 8, sondern, wie sich aus meinen früheren Versuchen ergiebt, 6 oder eine dieser nahe kommende Zahl sein. Diess konnte nun durch eine Analyse des Bleihyperoxyds ermittelt werden. Ich habe diese Analyse, wie die Bd. 50. 209 d. Journ. beschriebenen, mit Berücksichtigung der quantitativen Bestimmung der hygroscopischen Feuchtigkeit angestellt. Da das dort angegebene Verfahren neu und von allgemeinem Interesse für die analytische Chemie ist, so will ich hier eine Abbildung und Beschreibung der Apparate hierzu einschalten.



In der beigegebenen Abbildung ist links eine Glasflasche, welche zur Hälfte mit Stücken geschmolzener Pottasche angefüllt ist. Durch den Stöpsel derselben gehen zwei Glasröhren. Die eine mündet unter der Pottasche und ist ausser der Flasche rechtwinklich gebogen. Ihr anderes Ende geht in die mit einem Hahne versehene messingene Röhre einer kleinen Handluftpumpe. Die andere Röhre mündet unterhalb des Korks in die Flasche und hat an ihrem ausserhalb befindlichen Ende einen Hahn, um Luft zulassen zu können.

An der anderen Seite der Luftpumpe ist an einer messingenen Seitenröhre, welche ebenfalls mit einem Hahne versehen ist, eine Blase angeschraubt. Die Blase, deren Oeffnung mit einem Hahne versehen ist, wird, nachdem sie ausgedrückt worden, angeschraubt und durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Hähne wird die Luft aus der Flasche, welche darin durch die Pottasche ausgetrocknet worden ist, in die Blase getrieben. Nachdem die Blase mit ausgetrockneter Luft angefüllt worden ist, wird sie an die Chlorcalciumröhre des zweiten Apparats, welcher zu dieser Operation nöthig ist, angeschraubt.



Die Figur stellt den Apparat dar; ich muss jedoch bemerken, dass die Zeichnung denselben etwas zu gedrängt wieder giebt, man muss sich daher die in horizontaler Richtung befindlichen Theile etwas verlängert denken. Links ist die Chlorcalciumröhre, welche 2′ lang und 1″ im Durchmesser ist.

Am andern Ende befindet sich eine messingene Fassung, an welcher obige Blase angeschraubt werden kann. Die horizontale Glasröhre über der Lampe enthält die Substanz, deren hygroscopische Feuchtigkeit bestimmt werden soll. Die Vorrichtung am rechten Ende, der Feuchtigkeitsmesser, enthält syrupsdicke Phosphorsäure, die beiden Mündungen der in dem Gläschen befindlichen Glasröhren sind für gewöhnlich mit Kautschukstöpseln verschlossen. Ich muss noch bemerken, dass auf der Figur diese Vorrichtung im Verhältniss zu den übrigen Theilen des Apparates etwas zu gross angegeben ist. Der Feuchtigkeitsmesser wird mittelst eines feinen Platindrahts an eine Waage aufgehängt und gewogen. Ist diess geschehen, so wird die eine Glasröhre in die Oeffnung des Stöpsels, der sich in der horizontalen Glasröhre befindet, eingeschoben und mit Blase befestigt. Hierauf nimmt man bei Verschluss der Hähne die Glasröhre in die Hand und sieht zu, ob sich durch die Ausdehnung der Luft in Folge der Erwärmung durch die Hand, Luftblasen unter der Phosphorsäure entwickeln. Ist diess der Fall, so ist der Apparat luftdicht und die Operation kann beginnen. Man bringt jetzt eine Lampe unter die Glasröhre und bewirkt durch Austreibung der Feuchtigkeit einen Wasserbeschlag an den entfernt liegenden Theilen der Glasröhre. Sieht man, dass dieser sich nicht mehr vermehrt, so wird die Lampe hinweggenommen, der Hahn links geöffnet und durch Drücken der Blase die in ihr enthaltene schon entwässerte Luft durch Hindurchleiten durch die Chlorcalciumröhre einer nochmaligen Austrocknung unterworfen. So wie die trockne Luft durch die Glasröhre hindurchgetrieben wird, sieht man den Feuchtigkeitsbeschlag verschwinden und indem sie nachher durch die syrupsdicke Phosphorsäure hindurchgeht, setzt sie ihre aufgenommene Feuchtigkeit an diese ab. Ist die Feuchtigkeit in der Glasröhre verschwunden, so nimmt man den Feuch-

tigkeitsmesser ab, verschliesst die Oeffnungen mit Kautschuk und wägt ihn. Um wie viel er jetzt mehr wiegt, diess ist die hygroscopische Feuchtigkeit der untersuchten Substanz.

Um mich jedoch hinsichtlich dieses Verfahrens ganz sicher zu stellen, habe ich es noch folgender Prüfung unterworfen. Es wurde Sand mit Salpetersalzsäure behandelt, gewaschen, ausgelaugt und nachher geglüht. Hierauf wurde er eine Zeitlang der Luft ausgesetzt, damit er die ihm nach seiner Capacität zukommende hygroscopische Feuchtigkeit aufnehmen könne. Hiervon wurden 2,1087 Gr. abgewogen in eine unten zugeblassene Glasröhre gebracht und über einer Weingeistlampe erhitzt. Nachdem ich glaubte annehmen zu können, dass durch Wärme alle Feuchtigkeit ausgetrieben worden sei, wurde die Glasröhre noch warm gewogen. Der Sand hatte jetzt ein Gewicht von 2,1069 Gr., es waren also 0,0018 Gr. Wasser ausgetrieben worden. Hierauf wurden 2,8824 Gr. von demselben Sand abgewogen und die hygroscopische Feuchtigkeit desselben mittelst meines Apparates bestimmt. Ich fand 0,0020 Gr. Feuchtigkeit oder auf obige Menge von 2,1087 Gr. berechnet 0,0015 Gr. Vergleicht man diese Zahl mit der obigen 0,0018, so findet sich eine Differenz, welche erst in den Zehntausendtheilen eintritt, demnach an einer Stelle, an welcher die nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler Platz greifen. Uebrigens spricht diess Ergebniss noch auf andere Weise zu Gunsten meines Verfahrens. Erhitzt man eine Substanz in einer Glasröhre, so wird zugleich auch die geringe Menge Feuchtigkeit, welche auf der Oberfläche derselben sitzt, mit entfernt und wenn dann die Glasröhre noch warm gewogen wird, so ist diese noch nicht auf diese zurückgekehrt. Es musste daher die erste Bestimmung der hygroscopischen Feuchtigkeit etwas höher ausfallen als die letzteren.

Das Bleihyperoxyd wurde durch Behandlung der Mennige mit Essigsäure dargestellt. Ich hatte mich nämlich bei einer früheren Untersuchung überzeugt, dass das mit Salpetersäure dargestellte stets noch eine geringe Menge Salpetersäure zurückbehält. Um mich jedoch zu überzeugen, dass das Bleihyperoxyd keine Essigsäure oder irgend eine Spur eines electronegativen Körpers enthalte, wurde eine gewisse Menge davon unter Anwendung von Wärme mit Wasserstoffgas reducirt. Das hierbei ge-

bildete Wasser reagirte nicht sauer, was zum hinlänglichen I
weis dient, dass keiner dieser Stoffe vorhanden war. Die Anal
wurde nun auf folgende Weise vorgenommen. Es wurde e
gewisse Menge Bleihyperoxyd abgewogen, hierauf die hygros
pische Feuchtigkeit bestimmt und dann so weit erhitzt, bis
eine Atom Sauerstoff vertrieben und nur gelbes Oxyd zurück
blieben war. Diess wurde gewogen, da es aber während
Wägens wieder Feuchtigkeit anzieht, so wurde am Ende
Wägung auch diese bestimmt. Durch Abziehung des Gewic
des Oxyds vom Hyperoxyd konnte die Sauerstoffmenge
zweiten Atoms Sauerstoff bestimmt werden. Auf diese Weise
die nachfolgende Zusammenstellung der Zahlenergebnisse zu v
stehen:

	Bleihyperoxyd.	hygroscopische F.	trocknes Hyperox
1)	PlO_2	OH	PlO_2—OH
	1,2390 Gr.	0,0099	1,2291
	Bleioxyd.	hygrosc. F.	trocknes Bleioxy
	PlO	OH	PlO—OH
	1,1708	0,0052	1,1656

Zieht man jetzt das trockne Bleioxyd von dem trock
Hyperoxyd ab, so erhält man für die Menge des zweiten Ato
Sauerstoff die Zahl: 0,0635. Und betrachtet man diess
Ozon-Sauerstoff und berechnet man das Atomgewicht desselb
so erhält man:

$$\frac{0{,}0635.\ 111{,}74^{*)}}{2{,}1656} = 6{,}08$$

2)	PlO_2	OH	PlO_2—OH
	1,1100 Gr.	0,0096	1,1004
	PlO	OH	PlO—OH
	1,0495	0,0028	1,0467

Hieraus $\frac{0{,}0537.\ 111{,}74}{1{,}0467} = 5{,}63$

3)	PlO_2	OH	PlO_2—OH
	0,8160	0,0054	0,8106
	PlO	OH	PlO—OH
	0,7696	0,0020	0,7676

Daraus $\frac{0{,}0430.\ 111{,}74}{0{,}7696} = 6{,}26$

*) Atomgewicht des Bleioxyds.

b)	PlO_2	OH	PlO_2—OH
	0,7535	0,0119	0,7416
	PlO	OH	PlO—OH
	0,7033	0,0022	0,7011

$$\frac{0,0405.\ 111,74}{0,7033} = 6,43$$

Diess giebt im Mittel für das Atomgewicht des Ozonsauerstoffs die Zahl 6,10. Nach meinen früheren Bestimmungen (m. sehe meinen Aufsatz über Ozon im 50. Bd. d. J.) hatte ich dasselbe zu 6,07 aus der Bleiverbindung und zu 6,04 aus der Silberverbindung erhalten.

Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit dieser Zahl ergiebt sich aus folgendem Umstand. Berechnet man das Atomgewicht des Sauerstoffes aus der Menge des Sauerstoffs im ersten Oxyd, so erhält man nicht 6, sondern eine Zahl, welche 8, dem Atomgewicht des Sauerstoffs so nahe liegt, dass sie dafür genommen werden kann. Legen wir hierbei die beiden Analysen des Bleioxydes zu Grunde, welche a. a. O. mitgetheilt wurde, so erhalten wir

	Bleioxyd	hygrosc. F.	trock. Bleioxyd	red. Blei
a)	1,0601 Gr.	0,0060	1,0541	0,9796

Ziehen wir jetzt das Blei von dem trocknen Bleioxyd ab, so erhalten wir 0,0745 Gr. für die Menge Sauerstoff in 1,0541 Gr. Bleioxyd und suchen wir hiervon das Atomgewicht, so erhalten wir

$$\frac{0,0745.\ 111,74}{1,0541} = 7,89$$

	Bleioxyd	hygrosc. F.	trock. Bleioxyd	red. Blei
b)	0,9916	0,0050	0,9866	0,9166

Indem wir nun das Blei von dem trocknen Bleioxyd abziehen, erhalten wir 0,0700 und hieraus das Atomgewicht berechnet, giebt:

$$\frac{0,0700.\ 111,74}{0,9866} = 7,92$$

Diese beiden Zahlen 7,89 und 7,92 kommen der Zahl 8 so nahe, dass sie empirisch dafür genommen werden können.

Ich habe zur Vervollständigung dieser Untersuchung nicht unterlassen wollen, das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu

[illegible] Reihen[illegible]
[illegible] Menge
[illegible]
[illegible] Schöns
[illegible] versch[illegible]
[illegible]
[illegible] [illegible]
[illegible] dass [illegible] der
[illegible] Theile mit
[illegible]
[illegible] des S[illegible]
[illegible] wurde, so [illegible]
[illegible] als Queck[illegible]
[illegible] musse
[illegible] Nachdem
[illegible]
[illegible] des
[illegible]
[illegible] das Gewicht
[illegible]
[illegible] 0,0014 [illegible]
[illegible] so [illegible]
[illegible] dass k[illegible]
[illegible] für
[illegible] Be[illegible]
[illegible] enthaltene Sauerstof[illegible]
[illegible]-Sauerstoffes entsprecher[illegible]
[illegible] 0,0105 [illegible] wiegen müssen.
[illegible] Versuchen schliessen?
[illegible] Modificationen des Sauersto[illegible]
[illegible]. Die erstere ist der
[illegible] Sauerstoff, die letztere der Ozon-Sauerstoff. Grü[illegible]

dafür sind, dass durch blosses Electrisiren des Sauerstoffgases nach den Versuchen von de la Rive, Berzelius und Marchand dasselbe in Ozon-Sauerstoffgas verwandelt werden kann und dass nach Versuchen von Schönbein und dem zuletzt angeführten von mir Ozon-Sauerstoff wieder in gewöhnliches durch Erwärmen zurückgeführt werden kann. — Die einzige Schwierigkeit hierbei, welche mich abgehalten hat, diese Ansicht auszusprechen, war die Verschiedenheit in dem Atomgewicht beider Zustände, da ein Fall dieser Art noch nicht vorliegt. Indess gehört die Sache, chemisch wie mechanisch aufgefasst, nicht zu den Unmöglichkeiten. Es lässt sich wohl denken, dass Sauerstoffgas, wenn sein imponderables Substrat Electricität ist, eine andere Verbindungsfähigkeit hat, als wenn diess Wärme ist. Hiervon hängt aber die Grösse der Zahlen ab, welche wir mit dem Ausdruck Atomgewicht belegen. Mechanisch genommen könnte man sagen, das Ozon-Sauerstoffgas nimmt ein grösseres Volumen ein, als das gewöhnliche Sauerstoffgas oder die thermische Modification. Hängt nun die Menge, welche ein Körper von einem anderen aufnimmt, von dessen räumlicher Capacität ab, so wird er von dem Ozon-Sauerstoff weniger ponderable Theile aufnehmen, als von dem gewöhnlichen, woraus sich dann die Verschiedenheit in den Atomgewichten erklärt. — Ich bitte übrigens, diese Ansichten nur als hingeworfene Gedanken zu betrachten, da ich sehr wohl weiss, dass wir diesen schwierigen Gegenstand noch nicht in die Entfernung des deutlichen Sehens gebracht haben.

VIII.
Ueber den Schwefelstickstoff.

Von
J. M. Fordos und *A. Gélis.*

(Journ. de Pharm. et de Chim. XIX, p. 5.)

Soubeiran gab dem Schwefelstickstoff die Formel S_2N und stützte sich bei deren Aufstellung besonders auf die Einwirkung des Wassers in der Siedehitze auf diese Verbindung. Würden bei dieser Reaction drei Aequivalente Wasser fixirt, so könnte sich nichts entwickeln und es müsste ein unterschwefligsaures Salz von der Formel S_2O_3, NH_4O entstehen.

Es stiegen in uns Zweifel über die Genauigkeit der Beobachtung auf, denn bis jetzt kennt man nur neutrale unterschwefligsaure Salze von der Formel S_2O_2, RO; wir erinnern ferner daran, dass in allen Fällen, wo man unterschwefligsaure Salze von einer anderen Formel gefunden zu haben glaubte, bei genauerer Prüfung Fehler in der Untersuchung entdeckt wurden.

Das Studium der Einwirkung des Wassers auf den Schwefelstickstoff war demnach von Neuem vorzunehmen und wir waren gerade mit demselben beschäftigt, als Laurent seine Ansichten über die Constitution der Ammoniakverbindungen veröffentlichte. In dieser Abhandlung nimmt er an, dass die Formel derjenigen Verbindung, welche man mit dem Namen *Schwefelstickstoff* bezeichnet, umgeändert werden müsse, dass dieser Körper Wasserstoff enthalte und durch S_2HN auszudrücken sei. Diese Verbindung wäre demnach kein Schwefelstickstoff.

Die von uns erhaltenen Resultate, obgleich mit denen von Soubeiran in Widerspruch, gestatteten uns jedoch nicht, die neue Formel anzunehmen. Da sich aber die Schlüsse Laurent's auf einige Versuche stützten, so glaubten wir die unsrigen von Neuem beginnen zu müssen. Jetzt, wo wir von der Genauigkeit unserer Resultate überzeugt sind, haben wir keinen Grund, mit der Veröffentlichung derselben zu zögern.

Wenn man Ammoniakgas auf Schwefelchlorid einwirken lässt, so erleiden beide Substanzen eine Reihe von Umwandlungen, die hier nicht in Betracht gezogen werden können, und

man erhält als Endproduct ein gelbes Pulver, das Soubeiran ohne Grund für eine bestimmte Verbindung hält und mit dem Namen *Zweifach-ammoniakalisches Schwefelchlorid* bezeichnet.

Dieses Pulver, aus welchem wir mit Hülfe von Lösungsmitteln fünf Substanzen ausziehen konnten, giebt beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff Schwefel und ein schön orangegelbes Product. Durch wiederholtes Waschen mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte wird aller Schwefel entfernt; durch darauffolgende Behandlung der von Schwefel befreiten Masse mit siedendem Schwefelkohlenstoff, bis letzterer nicht mehr gefärbt wird, wird alle orangefarbene Substanz gelöst, die sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Krystallen ausscheidet.

Es ist diess die mehr oder minder reine Substanz, die von Soubeiran unter dem Namen *Schwefelstickstoff* untersucht worden ist, denn sie hat fast alle die von diesem Chemiker angegebenen Eigenschaften.

Der Schwefelstickstoff erscheint im reinen Zustande in Gestalt durchsichtiger rhombischer Prismen, deren Pulver prächtig goldgelb ist; die Krystalle können aber nur mit der grössten Vorsicht gepulvert werden, denn ein geringer Schlag mit einem harten Körper ist schon ausreichend, eine heftige Detonation zu bewirken. 5 Centigramme Schwefelstickstoff in einem Achatmörser mit der Pistille zerdrückt, gaben einen Knall, ähnlich dem eines Flintenschusses, und Pistille und Mörser waren in Stücke zertrümmert.

Wird Schwefelstickstoff mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, so schmilzt derselbe ohne Detonation. In einer an dem einen Ende verschlossenen Röhre im Oelbade erhitzt, zersetzt sich der Schwefelstickstoff bei ungefähr 157° unter Explosion, und giebt Stickstoff, Schwefel und Spuren unzersetzter Substanz.

Der in feines Pulver verwandelte Schwefelstickstoff besitzt einen schwachen Geruch; beim Reiben nimmt er die Eigenschaft an, an Glas und Papier stark anzuhaften.

Er bewirkt eine Entzündung der Schleimhäute.

Wasser benetzt ihn kaum und löst ihn nicht auf; Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpentinöl lösen kleine Mengen von Schwefelstickstoff auf; das beste Lösungsmittel ist aber Schwefelkohlenstoff.

X.

Ueber salpetersaures Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd.

Von

Ordway.

(Sillim. Journal; January 1850.)

Salpetersaures Eisenoxyd. Dieses Salz:

$$3NO_5, Fe_2O_3 + 18HO$$

ist in kalter Salpetersäure wenig löslich. Man benützt diese Eigenschaft zu seiner Darstellung. Zu diesem Zwecke löst man ungefähr $^1/_{10}$ metallisches Eisen in Salpetersäure von 1,29 und setzt zu der Lösung ein gleiches Volumen Salpetersäure von 1,43. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Gestalt schiefer rhombischer Säulen ab, die farblos oder ein wenig lavendelblau gefärbt sind. Die Lösung dieser Krystalle ist aber gelbbraun. Bei 40° schmelzen sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Ordway beschreibt ferner eine grosse Anzahl basisch salpetersaurer Eisenoxydsalze in den verschiedensten Verhältnissen, welche jedenfalls aber keine constante Verbindungen sind.

Salpetersaure Thonerde. Diese Verbindung

$$3NO_5, Al_2O_3 + 18HO$$

wird durch Abdampfen einer concentrirten Lösung von salpetersaurer Thonerde in rhombischen Säulen erhalten, die bei 73° schmelzen. Es existiren ausserdem noch basische Verbindungen.

Salpetersaures Chromoxyd krystallisirt nur schwierig. Ordway erhielt es in Gestalt schiefer rhombischer Säulen:

$$3NO_5, Cr_2O_3 + 18HO$$

die purpurroth sind und Dichroismus zeigen. In der Kälte ist die Lösung dieses Salzes blau, die Farbe derselben geht in der Wärme in eine grüne über. Das krystallisirte Salz schmilzt bei + 37° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

XI.

Auszúg aus einer der naturforschenden Gesellschaft in Basel am 2. April und 7. Mai 1851 gemachten Mittheilung.

Von

C. F. Schönbein.

I. Ueber die Beladung des Terpentinöles mit Sauerstoff.

Um Weitläufigkeit im Ausdruck zu vermeiden, will ich künftighin die Stärke der Beladung ätherischer Oele mit Sauerstoff in Graden angeben, und es soll unter einem Grade zu verstehen sein die Menge meiner Normalindigolösung, welche durch ein ihr gleiches Gewicht der oxygenirten Flüssigkeit zerstört wird. Gebe ich z. B. von einem ätherischen Oele an, dass es dreissig Grade habe, so soll diess also so viel heissen, dass ein Gewichtstheil desselben dreissig Gewichtstheile besagter Indigolösung zu zerstören vermöge.

Was die Art betrifft, den Grad der Oxygenation eines Oeles zu bestimmen, so wurde derselbe früher von mir bei der Siedhitze des Wassers ermittelt; jetzt bestimme ich ihn bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in folgender Weise.

In eine geräumige Flasche giesse ich 200 Grm. Wassers, einen Gramm des zu prüfenden Oeles nebst einem Gramm der Probeindigolösung und schüttle das Ganze bis Entfärbung eingetreten. Nun füge ich ein zweites Gramm Indigolösung zu, schüttle abermals bis zur Entbläuung der Flüssigkeit und fahre so lange mit dem Eintragen der Indigolösung (grammweise) und Schütteln fort, als letztere noch vom Oele zerstört wird. Die Zahl der Gramme der so zerstörten Indigolösung bezeichnet dann den Grad der Beladung des Oeles mit Sauerstoff. Vermöchte in

angegebener Weise ein Gramm oxygenirten Terpentinöles z. B. 36 Gramme Indigolösung zu zerstören, so würde bei der Siedhitze des Wassers das gleiche Oel eine merklich kleinere Menge Indigolösung entfärben. Bei vergleichenden Versuchen fand ich, dass dasselbe Oel, welches in der Kälte geprüft 36° zeigte, in der Hitze nur 25° hatte.

Dieser Grad-Unterschied rührt von dem Einfluss her, den die Wärme auf den im Terpentinöl enthaltenen erregten Sauerstoff ausübt und über welchen später noch ein Wort gesagt werden soll. Einstweilen sei hier so viel bemerkt, dass beim Erhitzen des oxygenirten Oeles mit Indigolösung ein Theil des in ihm vorhandenen Sauerstoffes bestimmt wird, oxydirend auf das Oel selbst einzuwirken, während derselbe in der Kälte ganz und gar auf den Indigo sich wirft.

Hieraus erhellt, dass ein Oel in der Kälte geprüft werden muss, wenn man die ganze Stärke seines oxydirenden Vermögens durch die Menge Indigolösung messen will, welche es zerstört. Diese Prüfungsweise führt allerdings weniger rasch zum Ziele, als die bisher von mir angewendete Methode, ist aber dafür genauer.

Da meine früheren Angaben über die Stärke der Oxygenation des Terpentinöles u. s. w. auf die Ergebnisse sich stützen, welche bei der Siedhitze des Wassers erhalten wurden, so sind dieselben alle als zu niedrig anzusehen.

Auf meine letzten Mittheilungen verweisend, bemerke ich, dass es mir gelungen ist, durch häufiges Schütteln reinsten Terpentinöles mit kalter aber beleuchteter atmosph. Luft eine Flüssigkeit von 75° zu erhalten, ein Oel also, das die volle doppelte Bleichkraft des gewöhnlichen Chlorkalkes besass, oder, um die gleiche Sache anders zu bezeichnen, dessen indigozerstörendes Vermögen zu demjenigen des ersten Salpetersäurehydrates sich wie 75 : 56 verhielt. (56 Gramme meiner Normalindigolösung erfordern zu ihrer Zerstörung in der Wärme ein Gramm reiner Salpetersäure von 1,5.)

Um zu sehen, ob die Stärke der Oxygenation dieses Oeles in der Kälte unverändert bleibe, stellte ich ein damit gefülltes Fläschchen verschlossen bei Seite. Von Zeit zu Zeit das Oel mit der Indigolösung prüfend, fand ich, dass dessen indigozerstörendes Vermögen fortwährend im Abnehmen begriffen war,

so dass das Oel, welches anfänglich 75° hatte, nach Verfluss von sechs Wochen nur noch 36° zeigte und somit während dieser Zeit völlig die Hälfte seiner ursprünglichen Oxydationskraft einbüsste. Die Temperatur des besagten Fläschchens dürfte selten auf 12° gestiegen sein.

Schon früher erwähnte ich, dass das oxygenirte Terpentinöl in der Hitze einen grossen Theil seines oxydirenden Vermögens ziemlich rasch verliere und ich füge hier noch die Angabe bei, dass Terpentinöl von 75° auf 30° herabsank in Folge einer vierzig Minuten lang dauernden Erhitzung, die nahe bis zum Siedpunkte des Oeles ging.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass der im Terpentinöl vorhandene erregte Sauerstoff nicht gleichgültig gegen das mit ihm vergesellschaftete Oel sich verhält und rascher bei höherer, langsamer bei niedrigerer Temperatur oxydirend auf dasselbe einwirkt. Ueber die chemischen Veränderungen, welche hiebei das Terpentinöl erleidet, werden künftige Versuche nähern Aufschluss geben; wahrscheinlich ist, dass das Verschwinden des erregten Sauerstoffes hauptsächlich mit der Bildung von Harz zusammenhängt.

Dass das indigozerstörende Vermögen des sehr stark oxygenirten Terpentinöls selbst bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig so rasch abnimmt, lässt schliessen, dass es Umstände giebt, unter welchen die Stärke der Oxygenation eines schon mit erregtem Sauerstoff beladenen Oeles entweder zunehmen, oder sich gleich bleiben, oder abnehmen wird. Sie muss zunehmen, wenn das Oel von Aussen her mehr Sauerstoff erhält, als es hievon in derselben Zeit in sich verzehrt; sie muss unverändert bleiben, wenn die Mengen des gleichzeitig in das Oel von Aussen eingeführten und darin verbrauchten Sauerstoffes sich gleich sind, und sie muss abnehmen, wenn das oxygenirte Oel mehr Sauerstoff in sich verbraucht, als es hievon in der gleichen Zeit von Aussen her aufnimmt.

Die Umstände, von welchen das Eine oder das Andere dieser Ergebnisse abhängt, sind theils mechanischer, theils physikalischer Art. Zunächst muss die Summe der Berührungspunkte zwischen Oel und Sauerstoffgas, d. h. die Häufigkeit des Schüttelns der Flüssigkeit mit atmosph. Luft einen grossen Einfluss auf das Ergebniss ausüben, dann aber auch der Grad der Be-

leuchtung der mit einander in Berührung gesetzten Materien und endlich die Temperatur derselben und zwar in der Art, dass die Beladung des Oeles mit Sauerstoff um so rascher erfolgt, je vielfacher die Berührung zwischen Oel und Sauerstoffgas, je höher der Grad der Beleuchtung und je niedriger die Temperatur.

Je nachdem nun die drei bezeichneten Umstände so oder anders verknüpft sind, je nachdem wird auch das oxydirende Vermögen des Oeles wachsen, gleich bleiben oder sich vermindern.

Nach diesen Bemerkungen kann die Angabe nicht mehr auffallen, dass manchmal in einem einzigen Tage die Stärke der Oxygenation des Terpentinöles um 5 — 6° vermehrt werden konnte, ein ander Mal Wochen zur Erzielung eines solchen Ergebnisses erforderlich waren, jeweilen Tage hindurch das oxydirende Vermögen sich gleich blieb und manchmal dasselbe sogar wieder abnahm.

Wie weit unter den günstigsten Umständen die Beladung des Terpentinöls mit Sauerstoff sich steigern lässt, weiss ich immer noch nicht zu sagen; wahrscheinlich hatte das Oel von 75° das Maximum seiner Oxygenation noch nicht erreicht. Die Thatsache, dass hochgradiges Oel selbst in der Kälte eine verhältnissmässig so rasche Einbusse an seinem oxydirenden Vermögen erleidet, dürfte es wahrscheinlich machen, dass die Beladung eines Oeles von 75° mit Sauerstoff wohl nicht mehr viel weiter getrieben werden kann. Das Maximum der Oxygenation eines Oeles wird vorhin Gesagtem zufolge eingetreten sein, wenn in derselben Zeit nicht mehr Sauerstoff in die Flüssigkeit sich einführen lässt, als sie hievon (zur Harzbildung u. s. w.) verbraucht. Dieses Maximum muss jedoch verschieden ausfallen, je nach den Umständen, unter welchen das Oel sich befindet. Alles Uebrige sonst gleich wird Terpentinöl bei 0° ein anderes Maximum der Oxygenation haben als z. B. bei 25° und zwar wird Ersteres grösser als das Letztere sein. Bei dem Siedpunkte des Oeles fällt dasselbe wahrscheinlich verschwindend klein aus. Daher kommt es, dass im Winter das Terpentinöl stärker und rascher sich oxygeniren lässt, als in den übrigen Jahreszeiten und es mir jetzt (im Frühjahr) nicht mehr gelungen ist, ein Oel von 75° wie früher (im Winter) zu erhalten.

So viel ich aus meinen bisherigen Erfahrungen schliessen kann, halten in den erwähnten Beziehungen das Zitronenöl, Lavendelöl, Wachholderbeeröl u. s. w. mit dem Terpentinöl einen gleichen Gang ein.

Auf die neulich von mir gestellte Frage, ob das Terpentinöl u. s. w. in vollkommener Dunkelheit wohl gar nicht mit Sauerstoff sich zu beladen vermöge, kann ich nur die Antwort geben, dass dasselbe allerdings auch bei Lichtabwesenheit sich oxygeniren lässt. Die Beladung des Oeles mit Sauerstoff erfolgt aber im Dunkeln höchst langsam im Vergleich zu derjenigen, welche im beleuchteten Raum stattfindet. Reines, d. h. vollkommen sauerstofffreies Terpentinöl, das vor einigen Monaten in Berührung mit atmosph. Luft gesetzt, jeweilen geschüttelt und im Dunkeln gehalten wurde, zeigt nun eine Oxygenation von $1^1/_2{}^0$. Dieses vom Oel erlangte oxydirende Vermögen erscheint allerdings klein gegen dasjenige, welches die gleiche Flüssigkeit unter dem Einfluss des Lichtes gewann; allein es beweist denn doch die Fähigkeit des Terpentinöles für sich allein schon und ganz unabhängig vom Lichte den gewöhnlichen Sauerstoff in den erregten Zustand zu versetzen und zeigt, dass es dem Phosphor verglichen werden kann, der ebenfalls in der vollkommensten Dunkelheit den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon überzuführen vermag.

Kaum wird es nöthig sein ausdrücklich zu bemerken, dass in dieser Beziehung auch die übrigen der Beladung mit Sauerstoff fähigen ätherischen Oele, der Aether u. s. w. wie das Terpentinöl sich verhalten.

II. *Ueber das Guajak als Reagens auf erregten Sauerstoff.*

Zu den organischen Substanzen, welche sich in lockerer Weise mit erregtem Sauerstoff vergesellschaften können, gehört auch das Guajak, und weil diese oxygenirte Verbindung intensiv blau gefärbt ist, so lässt sich deshalb, wie neulich schon von mir erwähnt worden, das in Weingeist frisch gelöste Harz eben so gut als Reagens auf erregten Sauerstoff anwenden, als die in Wasser gelöste oder aufgequollene Stärke auf Jod.

Um eine möglichst empfindliche Guajaktinctur sich zu bereiten, ist nöthig nicht nur, dass man sie jedesmal frisch darstelle, sondern auch hiezu die innern, d. h. von Luft und Licht

noch möglichst unverändert gebliebenen Theile eines Harzstückes auswähle.

Ich pflege auf einen Theil so beschaffenen Harzes 30 Th. Weingeistes von 90% zu nehmen.

Lässt man eine solche Lösung auch nur einige Wochen in einer lufthaltigen, vom Lichte getroffenen Flasche stehen, so hat sie schon einen grossen Theil ihrer Empfindlichkeit gegen erregten Sauerstoff eingebüsst und noch nach längerer Zeit geht dieselbe gänzlich verloren, was davon herrührt, dass das gelöste Harz unter den bezeichneten Umständen dieselbe Veränderung langsam erfährt, welche sie bei der Behandlung mit Ozon rasch erleidet. Guajaktinctur in luftfreien Flaschen hermetisch verschlossen, behält natürlich ihre ursprüngliche Empfindlichkeit gegen erregten Sauerstoff bei.

Das Merkwürdige unseres frisch gelösten Harzes besteht nun darin, dass es nicht nur mit freiem erregtem Sauerstoff, sondern auch mit erregtem Sauerstoff sich leicht vereiniget, der an andere unorganische Materien gebunden ist, wie z. B. mit einem Theile des Sauerstoffs der Superoxyde, des Wasserstoffes, Mangans, Bleies, der Untersalpetersäure u. s. w. Und weil ich das Chlor, Brom und Jod als die Superoxyde noch nicht isolirter Radicale betrachte, so nehme ich natürlich an, dass es auch der in ihnen enthaltene erregte Sauerstoff und nicht der Sauerstoff des Wassers sei, welcher die Guajaktinctur bläue. Von Taddei und anderen Chemikern ist gezeigt worden, dass viele Pflanzengebilde die frische Guajaktinctur bei Anwesenheit der atmosph. Luft bläuen und ich habe nachgewiesen, dass dieselben Materien, ähnlich dem Ozon, den Superoxyden u. s. w., auch Indigolösung zerstören, Jod aus dem Jodkalium frei machen u. s. w. Nach meinen Erfahrungen zeichnen sich in dieser Beziehung die Innenseite der Schaalen und die sogenannten Augen der rohen Kartoffeln ganz besonders aus.

Schon vor Jahren suchte ich deshalb wahrscheinlich zu machen, dass alle die Guajaktinctur bläuenden Pflanzenmaterien diese Eigenschaft ihrem Vermögen verdanken, den atmosphärischen Sauerstoff in einen Zustand zu versetzen gleich oder ähnlich demjenigen, welchen in diesem Elemente der Phosphor hervorruft oder in welchem sich das zweite Aequivalent Sauerstoff des Bleisuperoxydes u. s. w. befindet.

Von der Annahme ausgehend: das oxygenirte Terpentinöl u. s. w. enthalte erregten Sauerstoff, musste ich es für möglich halten, dass derselbe von diesem Oel, wie auf eine Reihe oxydirbarer unorganischer Substanzen, so auch auf organische Materien übergetragen werden könne und zwar so, dass er in seiner neuen Verbindung (anfänglich wenigstens) noch als erregter Sauerstoff enthalten sei.

Da das oxygenirte Guajak so leicht an seiner blauen Färbung erkennbar ist, so wählte ich frische Guajaktinctur, um damit die Richtigkeit meiner Vermuthung zu prüfen; denn würde sich wirklich der erregte Sauerstoff des oxygenirten Terpentinöles als solcher auf Guajak übertragen lassen, so müsste ein solches Oel auch die Guajaktinctur gerade so bläuen, wie diess das Ozon, das Bleisuperoxyd u. s. w. thut.

Das Ergebniss meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche hat die erwähnte Vermuthung als gegründet erwiesen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Versetzt man in einem Probegläschen ein Gramm reinen Weingeistes von 90% mit zwei oder drei Tropfen einer Guajaktinctur von der oben erwähnten Beschaffenheit und einem Tropfen oxygenirten Terpentinöles, so bleibt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur farblos; es bläut sich aber dasselbe, wenn es nahe bis zu seinem Siedpunkte erwärmt wird und zwar um so tiefer, je stärker oxygenirt das angewendete Terpentinöl war.

Dass vollkommen reines, d. h. von erregtem Sauerstoff freies Oel den guajakhaltigen Weingeist auch in der Wärme ungefärbt lässt, versteht sich von selbst; eben so werde ich kaum nöthig haben zu sagen, dass die übrigen oxygenirten Oele, z. B. Zitronenöl, Wachholderbeeröl u. s. w. sich ganz wie das oxygenirte Terpentinöl verhalten.

Man kann daher den guajakhaltigen Weingeist sehr bequem gebrauchen zur Ermittelung der oxygenirten Beschaffenheit ätherischer Oele, indem durch ihn noch äusserst schwache Grade der Oxygenation angezeigt werden.

Wird vor Anstellung der beschriebenen Reactionsversuche die Guajaktinctur nicht in der erwähnten Weise mit Weingeist verdünnt, so tritt (auch bei der Erwärmung) nur eine schwache, manchmal sogar gar keine Bläuung ein, selbst wenn ein stark oxygenirtes Oel zum Versuche dient, während unter den ange-

gebenen Bedingungen immer eine Färbung stattfindet. Den Grund dieses Verhaltens weiss ich nicht anzugeben, nur so viel will ich bemerken, dass die verdünnte Guajaktinctur auch gegen das Ozon empfindlicher als die concentrirte ist.

Schliesslich füge ich noch die Angabe bei, dass wie die durch Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. gebläute Guajaktinctur sich wieder von selbst nach und nach entfärbt, so auch die durch oxygenirtes Terpentinöl, Zitronenöl u. s. w. gebläute, und dass wie durch längere Behandlung der gleichen Tinctur mit Ozon u. s. w. dieselbe ihr Bläuungsvermögen einbüsst, so auch die Tinctur, welche mit oxygenirten Oelen behandelt wird.

III. Ueber den vereinten Einfluss oxydirbarer Materien und des Lichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes.

Die Vermuthung hegend, dass alle Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der atmosph. Luft aufnehmen, den Phosphor zum Vorbilde haben, d. h. auch sie wie der letztgenannte Körper den gewöhnlichen Sauerstoff erst chemisch erregen, bevor sie mit ihm eine eigentliche chemische Verbindung eingehen, suchte ich mich von deren Richtigkeit durch Thatsachen zu überzeugen.

Zu diesem Behufe war mir vor Allem eine Materie nöthig, welche nicht von gewöhnlichem, wohl aber von chemisch erregtem Sauerstoff oxydirt wird und zu gleicher Zeit so beschaffen ist, dass die von ihr erlittene Oxydation leicht und sicher erkannt werden kann.

Eine derartige Substanz bietet uns der in Schwefelsäure gelöste Indigo dar, auf welchen der gewöhnliche Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur unmerklich schwach einwirkt, den aber der erregte Sauerstoff, wie wir ihn im Ozon, in dem oxygenirten Terpentinöl u. s. w. haben, mit grosser Energie zerstört.

Ueberdiess gestattet der gelöste Indigo seiner tiefen Färbung halber die Oxydation sehr kleiner Mengen desselben leicht wahrzunehmen.

Brächte man nun Indigolösung mit einer bei gewöhnlicher Temperatur sich oxydirenden Substanz in Berührung und zeigte es sich, dass jene zerstört würde, während diese Sauerstoffgas

aufnimmt, so dürfte, denke ich, aus einer solchen Thatsache der Schluss gezogen werden, dass die stattgefundene Indigozerstörung durch erregten Sauerstoff bewerkstelligt worden sei.

In wie weit meine Vermuthung durch Thatsachen unterstützt wird, mögen nachstehende Angaben zeigen.

1. *Leinöl.* Von dieser Substanz ist bekannt, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Sauerstoffgas aufnimmt, und eben dieser Eigenschaft halber begann ich auch mit ihr die Reihe der Versuche, welche den Gegenstand des vorliegenden Berichtes ausmachen.

100 Gramme Wassers, 1 Grm. Normalindigolösung und 40 Grm. frischen Leinöles wurden in einer litergrossen lufthaltigen Flasche häufig geschüttelt. Bei kräftigem Lichte war die verdünnte Indigolösung in einem Tage entfärbt und im Laufe von 14 ziemlich sonnenarmen Tagen zerstörte ich mit Hülfe der 40 Grm. Oeles 14 Grm. Probeindigolösung. Unter sonst gleichen Umständen zerstört das Leinöl die Indigolösung in der Dunkelheit viel langsamer als im Lichte, was aus der Thatsache erhellt, dass 40 Grm. dieses Oeles vier volle Wochen erforderten, um nur ein Gramm Indigolösung im Dunkeln gänzlich zu entfärben. Dass bei Ausschluss von atmosph. Luft oder Sauerstoffgas die Indigolösung durch das Leinöl nicht zerstört wird, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Andere trocknende Oele habe ich noch nicht geprüft, ich zweifle aber nicht, dass sie sich wie Leinöl gegen die Indigolösung verhalten werden.

2. *Weingeist.* Gehörig mit Wasser verdünnt und mit Sauerstoffgas in Berührung gesetzt, geht derselbe bekanntermaassen schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Essigsäure über.

Ein Gemisch von 100 Grm. Wassers, 1 Grm. Indigolösung und 10 Grm. Weingeistes in einer lufthaltigen litergrossen Flasche jeweilen geschüttelt, erschien bei ziemlich mangelhaftem Sonnenschein nach zwei Tagen vollkommen entbläut. Mit demselben wässrigen Weingeist sind in 14 Tagen 8 Grm. Normalindigolösung zerstört worden. Je stärker die Beleuchtung und je häufiger das Schütteln, um so rascher die Zerstörung des Indigo's.

Nach dieser Angabe ist die Bemerkung beinahe überflüssig, dass Wein und Bier sich wie wässriger Weingeist gegen Indigolösung verhalten. Bei gutem Sonnenlicht und häufigem Schütteln mit atmosph. Luft zerstörte mir ein halber Schoppen ge-

wöhnlichen Margräfer Weines in einem Märztage 1 Grm. Indigolösung und mit demselben Wein sind bereits 10 Grm. Probeindigolösung entfärbt worden. Das hiesige Bier wirkt unter sonst gleichen Umständen etwas langsamer zerstörend auf den Indigo ein, als der Margräfer Wein.

3. Holzgeist. Ein Gemenge von 100 Grammen Wassers, 1 Grm. Indigolösung und 10 Grm. Holzgeist in einer lufthaltigen Flasche unter Lichteinfluss häufig geschüttelt, war in einem Tage völlig entbläut und mit den gleichen 10 Grm. Holzgeist habe ich in Kurzem 10 Grm. Indigolösung nach einander zerstört. In der Dunkelheit findet diese Wirkung in unmerklich schwachem Grade statt.

4. Weinsäure. Unter allen von mir bis jetzt untersuchten organischen Substanzen zeichnet sich diese Säure am meisten durch das Vermögen aus im Beisein von atmosph. Luft und Licht den Indigo zu zerstören. Ein Gemisch von 100 Grm. Wasser, 10 Grm. Weinsäure und 1 Grm. Indigolösung in einer geräumigen lufthaltigen Flasche bei kräftigem Sonnenschein anhaltend geschüttelt, war schon nach 40 Minuten gänzlich entbläut, so dass sich an einem sonnenreichen Tage mit unserer verdünnten Säure leicht 8 Grm. der Normalindigolösung zerstören liessen.

Diese mittelbare Bleichkraft der Weinsäure lässt sich in augenfälligster Weise dadurch zeigen, dass man mit Indigolösung gefärbte und mit Weinsäurelösung getränkte Leinwandstreifen gleichzeitig der Einwirkung des Sonnenlichtes und der atmosph. Luft aussetzt. Werden solche Streifen fortwährend feucht gehalten und ist das Licht kräftig, so sind dieselben nach fünf bis sechs Stunden völlig gebleicht, falls sie nur mässig stark gefärbt waren. Sonst gleich beschaffene und beumständete Streifen in dunkeln Räumen aufgehangen, erschienen nach vier Wochen noch merklich blau, und ein Gemisch von 100 Grm. Wasser, 1 Grm. Indigolösung und 10 Grm. Weinsäure, welches ich seit Wochen in einem verdunkelten Raume halte und alle Tage mit atmosph. Luft schüttle, hat zwar in einem sehr merklichen Grade an Färbung verloren, ist aber auch noch nicht völlig entbläut.

5. Zitronensäure. Sie verhält sich ähnlich der Weinsäure, wirkt jedoch unter sonst gleichen Umständen merklich langsamer als diese zerstörend auf die Indigolösung ein.

6. *Essigsäure.* An Wirksamkeit nicht ganz der Citronensäure gleichkommend; es zerstört jedoch der gewöhnliche Weinessig die Indigolösung etwas rascher, als diess ein Gemisch von reiner Essigsäure und Wasser thut.

Ich zweifle nicht, dass fernere Untersuchungen die Zahl der organischen Materien, welche bei Anwesenheit von Licht und Sauerstoffgas die Zerstörung der Indigolösung bewerkstelligen, noch sehr vergrössern werden.

7. *Schwefelwasserstoff.* Feuchte, durch Indigolösung gebläute Leinwandstreifen in Flaschen aufgehangen, deren Boden mit einigem Wasser bedeckt ist und welche ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und atmosphärischer Luft enthalten, werden im Sonnenlichte nach und nach entfärbt. Wenn die Streifen gänzlich entbläut sind, zeigen sie noch ein röthliches Aussehen. Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser durch Indigolösung etwas gebläut, wird bei längerem Schütteln mit atmosph. Luft entfärbt, ebenfalls eine röthliche Färbung annehmen. Im Ganzen genommen wirkt aber der Schwefelwasserstoff selbst im Lichte sehr langsam zerstörend auf den Indigo ein, denn um nur mässig stark gebläute Leinwandstreifen dadurch zu bleichen, waren 14 Tage erforderlich.

8. *Arsenwasserstoff.* Hing man feuchte mit Indigolösung gefärbte Leinwandstreifen in Flaschen auf, die ein Gemenge des genannten Gases und atmosph. Luft nebst einigem Wasser enthielten, so wurde an ihnen der Indigo nach und nach zerstört und nahmen sie in Folge des ausgeschiedenen Arsens eine braune Färbung an, die aber bei längerer Besonnung in einer atmosph. Luft ebenfalls verschwand*), so dass die Streifen endlich vollkommen weiss erschienen.

Antimonwasserstoff verhält sich ähnlich der entsprechenden Arsenverbindung und es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass auch alle die übrigen gasförmigen Wasserstoffverbindungen, welchen der Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ihren Wasserstoff allmählich entzieht, wie z. B. Selenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Tellurwasserstoff mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, zerstörend auf die Indigolösung einwirken.

---

*) Weil der beleuchtete Sauerstoff auch das Arsen nach und nach zu arseniger Säure oxydirt.

9. *Schweflichte Säure.* Jeder Chemiker weiss, dass wässrige schweflichte Säure in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosph. Luft nach und nach in Schwefelsäure übergeht. Meine mit jener Säure angestellten Versuche haben zu einigen auffallenden, obgleich für mich keineswegs unerwarteten, Ergebnissen geführt und gezeigt, dass dieselbe in ganz ausgezeichneter Weise Indigolösung auf mittelbarem Wege zu zerstören vermag.

100 Grm. einer schwachen wässrigen Säure mit einem Gramm Indigolösung in einer geräumigen, lufthaltigen Flasche bei kräftiger Sonne anhaltend geschüttelt, zeigten sich nach Minuten entfärbt; ein weiterer Gramm Indigolösung der Säure beigefügt, wurde unter diesen Umständen in gleicher Zeit entbläut, und mit der nämlichen Säure zerstörte ich auf die angegebene Weise in wenigen Tagen 50 Grm. Indigolösung.

Mit Indigolösung gefärbte feuchte Leinwandstreifen wurden in einem Gemenge gasförmiger schweflichter Säure und atmosphärischer Luft bis zu blendender Weisse gebleicht und zwar um so rascher, je stärker das Gasgemenge beleuchtet war, wie weiter unten umständlicher angegeben werden soll.

Eine unerlässlich nothwendige Bedingung zur Zerstörung des Indigos durch schweflichte Säure ist die Anwesenheit von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, was daraus erhellt, dass wässrige schweflichte Säure, in der kein freier Sauerstoff vorhanden ist oder zu welcher kein solcher treten kann, die damit vermischte Indigolösung auch im Lichte unverändert lässt. Ich halte schon viele Wochen lang eine Flasche gefüllt mit wässriger schweflichter Säure, die ein Hundertel Indigolösung enthält, luftdicht verschlossen und dem Licht ausgesetzt, und noch ist das Gemisch eben so blau, als es im Anfang war.

Enthält aber die wässrige Säure einigen freien Sauerstoff gelöst oder hat zu derselben die atmosph. Luft ungehinderten Zutritt, so wirkt sie zerstörend auf die mit ihr vermischte Indigolösung ein und zwar unter sonst gleichen Umständen um so rascher, je mehr Sauerstoffgas mit ihr in Berührung gebracht wird. Daher kommt es, dass dieselbe indigohaltige schweflichte Säure beim Schütteln schneller, als beim ruhigen Zusammenstehen mit atmosph. Luft sich entbläut.

Wie bereits bemerkt worden, übt das Sonnenlicht einen bedeutenden Einfluss auf das mittelbare indigozerstörende Vermö-

…gen aller der in den §§. 1—8 erwähnten Materien aus, und …n ist diess ganz besonders der Fall mit der schweflichten Säure.

Feuchte mit Indigolösung gefärbte Leinwandstreifen in einer …gossen mit gasförmiger schweflichter Säure und atmosph. Luft gefüll…ten Flasche aufgehangen, wurden in einen völlig dunkeln Keller gestellt und andere ähnliche Streifen unter vollkommen gleichen Umständen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt. Bei ununterbrochenem kräftigen Mittagssonnenschein erschienen letztere schon nach zwei Stunden blendend weiss gebleicht, während erstere Streifen noch keine merkliche Färbungsveränderung nach eben so viel Tagen zeigten. Allmählich wurden diese allerdings auch heller, aber jetzt, nachdem dieselben schon einen vollen Monat in lufthaltiger gasförmiger schweflichter Säure verweilt haben, sind sie immer noch etwas gebläut und wahrscheinlich wird noch manche Woche vergehen, bevor die Streifen vollkommen weiss geworden.

Auch wässrige schweflichte Säure durch Indigolösung gebläut und mit atmosph. Luft in Berührung gesetzt, entfärbt sich in gänzlicher Dunkelheit, aber eine gleich beumständete Säure bleicht, wie schon bemerkt, im Sonnenlicht in ungleich kürzerer Zeit aus.

Es ergiebt sich somit aus den angegebenen Thatsachen, dass die schweflichte Säure ganz unabhängig vom Lichte es vermag, den mit ihr in Berührung stehenden Sauerstoff zur Oxydation des Indigos zu bestimmen, dass aber dieses ihr Vermögen durch das Licht bedeutend gesteigert wird. Ich habe Grund anzunehmen, dass auch in dieser Beziehung alle die oben erwähnten Materien sich wie die schweflichte Säure verhalten, d. h. auch sie für sich allein schon, ohne Mithilfe des Lichtes erregend auf den Sauerstoff einwirken, diess aber nur in einem äusserst schwachen Grade thun im Vergleich zu der Wirksamkeit, die sie im Sonnenlichte zeigen.

Um zu sehen, wie viel Indigolösung durch eine gegebene Menge schweflichter Säure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zerstört werden kann, goss ich in eine weisse lufthaltige zwei Liter fassende Flasche ein Gemisch von 5 Grm. reiner schweflichter Säure und 200 Grm. Wasser, in dasselbe die Normalindigolösung (in Portionen von 50 Grammen) nach und nach ein-

tragend, das Ganze dem Sonnenlichte aussetzend und jeweiliger Lufterneuerung häufig schüttelnd. Im Laufe von Tagen wurden durch unsere 5 Grm. schweflichter Säu weniger als 600 Grm. Indigolösung zerstört, wobei noch merken ist, dass die Tage, während welcher dieser dauerte, durchschnittlich sonnenarm waren und das in störende Vermögen der Flüssigkeit immer noch nicht erschöpft, d. h. immer noch schweflichte Säure darin den ist.

Hieraus ersieht man die ausserordentliche mittelbare kraft der schweflichten Säure; denn um die 600 Grm. lösung zu zerstören, wären entweder gegen 18 Grm. Cl oder ungefähr 10 Grm. des ersten Salpetersäurehydrate derlich gewesen. Mit Bezug auf Indigozerstörung hat also reiner schweflichter Säure bereits eben so viel geleis 2 Grm. Salpetersäure von 1,5.

Die Fähigkeit der schweflichten Säure den mit ihr in Be stehenden Sauerstoff zur Zerstörung des Indigos zu bes steht ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem bekannt mögen dieser Säure gewisse gefärbte organische Stoffe chen. Zwar wird angenommen, dass dieses Bleichen r einer Zerstörung des Farbstoffes, sondern auf einer Ver desselben mit der schweflichten Säure beruhe; aber w Sauerstoff vermengte schweflichte Säure den Indigo zu z vermag, warum sollte sie nicht ähnlich auch noch auf ander stoffe einwirken können? Ich habe mich in der That durch V auf das Genügendste überzeugt, dass dem so ist, und mir deshalb vor über diesen auch technisch interessanten stand späterhin ausführlichere Mittheilungen zu machen. soll aber noch nicht gesagt sein, dass alles durch schw Säure bewerkstelligte Bleichen auf einer Zerstörung de stoffes beruhe.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss eine oxydirbarer Materien das Vermögen besitzt, namentlicl Mithilfe des Lichtes, den mit ihnen in Berührung st Sauerstoff zur Oxydation des Indigos zu bestimmen, so nicht unwahrscheinlich, dass unter den gleichen Umständ noch andere Substanzen als der Indigo, namentlich au organische, zur Sauerstoffaufnahme veranlasst werden.

Ueber diesen Gegenstand habe ich bis jetzt nur einige vorläufige Versuche angestellt, von denen hier einer er- werden soll.

Weingeist und frisches Leinöl mit feinen Kupferspänen in ufthaltigen Flasche bei starkem Sonnenschein häufig ge- elt, nahm bald eine tiefgrüne Färbung an. Wahrscheinlich en sich unter diesen Umständen auch noch andere Metalle ürfte hiermit die wohlbekannte Thatsache zusammenhängen, Oele in Berührung mit Kupfer oder Messing so leicht grün en, in der Mercurialsalbe allmählig ölsaures Quecksilber- d sich bildet, manche mit Oel getränkte Substanzen sich selbst entzünden u. s. w.

Es unterliegt überhaupt wohl kaum einem Zweifel, dass viele andere Oxydationserscheinungen, welche an organi- n und unorganischen Materien statt finden, durch dieselben chen veranlasst werden, von welchen die Zerstörung der golösung in den oben angeführten Fällen abhängt.

Man hat in neuerer Zeit behauptet, dass ein in chemischer tigkeit begriffener Körper auch chemisch erregend auf andere stanzen einwirke, z. B. eine in Oxydation oder Desoxydation griffene Materie auch Oxydation und Desoxydation in anderen rpern verursachen könne, und es sind zur Unterstützung die- Annahme allerhand Thatsachen angeführt worden, wie z. B. Oxydation des Platins in einer Legirung mit Silber, bewerk- lliget durch Salpetersäure und die Reduction des Silberoxydes ch Wasserstoffsuperoxyd.

Es kann nicht meine Absicht sein, hier in eine nähere Prü- ng einer solchen Annahme einzugehen; da sich aber die oben itgetheilten Thatsachen leicht zu Gunsten besagter Behauptung deuten lassen könnten, so will ich etwas umständlich die Gründe angeben, welche mich bestimmen anzunehmen, dass die von mir beobachteten Indigoxydationen nicht von dem Oxydationsacte anderer Substanzen als solchem verursacht worden und demnach nicht als Beispiele von Mittheilung oder Uebertragung der chemischen Thätigkeit einer Materie auf eine andere zu betrachten seien.

Wird unter geeigneten Umständen durch Indigolösung gebläutes Wasser gleichzeitig mit Phosphor und Sauerstoffgas oder atmosph. Luft in Berührung gesetzt, so verschwindet nach und

nach die blaue Färbung der Flüssigkeit, d. h. wird der d
enthaltene Indigo durch Oxydation zerstört.

Da unter diesen Umständen auch der Phosphor eine Oxy
non erleidet, aber weder die in Folge hiervon sich bilde
phosphorichte Säure noch Phosphorsäure *) die Indigolösung
zerstören vermag, so sieht es allerdings so aus, als ob der
oxydirende Phosphor den Indigo zur Sauerstoffaufnahme
stimme, d. h. der Oxydationsact des ersten Körpers auch d
jenigen des Indigos nach sich ziehe.

So lange man nicht wusste, dass bei der Berührung
Phosphors mit Sauerstoffgas oder atmosph. Luft eine Mat
zum Vorschein kommt, welche schon in der Kälte eine gr
Zahl oxydirbarer Substanzen zu oxydiren und namentlich
Indigo mit chlorähnlicher Energie zu zerstören im Stande
hätte es angehen mögen, in der erwähnten Zerstörung
Indigolösung eine durch den sich oxydirenden Phosphor her
gerufene chemische Ansteckungserscheinung zu sehen. H
aber, wo wir es vermögen, die Indigolösung zu zerstören, o
sie in unmittelbare Berührung mit sich oxydirendem Phosp
zu setzen, kann wohl von einer solchen Annahme nicht m
die Rede sein.

Lässt man in einer Flasche bei gewöhnlicher Temper
feuchte atmosph. Luft mit Phosphor einige Zeit in Berühr
stehen, so wird dieselbe auch nach Entfernung des Phosp
und stattgefundenem Waschen mit Wasser das Vermögen hal
nicht nur die Indigolösung zu zerstören, sondern sogar se
das Silber in der Kälte zu oxydiren. Und wenn eine derar
Luft vollkommen verschlossen gehalten wird, so zeigt dies
selbst nach Monaten, ja Jahren, die gleichen oxydirenden Eig
schaften.

Die durch eine solche Luft bewerkstelligte Indigozerstör
oder sonstigen Oxydationen können daher unmöglich dem O
dationsacte des Phosphors oder demjenigen irgend einer and

---

*) Nach meinen Beobachtungen bildet sich bekanntlich unter diesen
ständen neben den genannten Säuren allerdings auch noch etwas Salpe
iure, aber die winzig kleine Menge derselben steht in keinem
ltniss zu der grossen Menge von Indigolösung, welche schon ein kle
ück Phosphor in Berührung mit atmosph. Luft zerstört.

laterie zugeschrieben werden; und in der That wissen wir jetzt uch recht wohl, dass es das Ozon ist, welches diese Wirkungen hervorbringt. Dass die gleiche oxydirende Materie sowohl beim Electrisiren des reinsten Sauerstoffgases, als auch bei der Electrolyse des Wassers u. s. w. auftritt, wird wohl von Niemanden mehr in Abrede gestellt werden.

Aus dem Allem ziehe ich den Schluss, dass die in Berührung mit Phosphor und atmosph. Luft erfolgende Zerstörung der Indigolösung und alle die andern unter diesen Umständen stattfindenden Oxydationen nicht durch den Act der Oxydation des Phosphors selbst, sondern durch das Ozon bewerkstelliget werden, welches jener Körper auf eine für uns noch völlig unerklärliche Weise aus gewöhnlichem Sauerstoff zu erzeugen vermag.

Ich habe längere Zeit geglaubt annehmen zu dürfen, dass das Ozon ein eigenthümliches gasförmiges Superoxyd des Wasserstoffes sei, und hielt deshalb dafür, dass zur Bildung desselben ausser dem Sauerstoff auch noch Wasser erfordert werde. Wenn daher bei der Berührung des Phosphors mit feuchtem Sauerstoff oder atmosph. Luft, oder beim Electrisiren dieser Gase, oder bei der Electrolyse des Wassers Ozon auftrat, so nahm ich an, dass in den beiden ersten Fällen der Phosphor oder die Electricität den Sauerstoff und das Wasser zur chemischen Verbindung bestimmt und in letzterem Fall ein Theil des an der positiven Electrode ausgeschiedenen Sauerstoffes mit Wasser zu dem riechenden luftförmigen Superoxyd sich vereinige.

Seit aber de la Rive, Marignac, Berzelius und Marchand gezeigt haben, dass auch wasserfreiester Sauerstoff bei der Einwirkung electrischer Funken ozonhaltig wird, seit immer der letztgenannte, der Wissenschaft leider allzufrüh entrissene Chemiker ermittelt hat, dass beim Strömen trockensten Sauerstoffgases über Phosphor von reiner Oberfläche ebenfalls Ozon zum Vorschein kommt und seit ich endlich selbst gefunden, dass bei der durch Wärme bewerkstelligten Zerstörung verhältnissmässig grosser Mengen (durch Phosphor erzeugten) Ozons keine wägbaren Quantitäten Wasser erhalten werden, ist man wohl genöthiget die Annahme von der Wasserstoffhaltigkeit des Ozons aufzugeben und gewinnt es den Anschein, als ob die

Meinung der eben genannten Chemiker Grund habe, gemäss welcher das Ozon nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff wäre.

Gehen wir von der Richtigkeit dieser Ansicht aus, so müssen wir auch annehmen, dass die erste, vom Phosphor auf den mit ihm in Berührung stehenden Sauerstoff hervorgebrachte Wirkung in der Allotropisirung dieses Gases bestehe und die Oxydation des Phosphors erst nach bewerkstelligter Zustandsveränderung des Sauerstoffes eintrete, diese Oxydation also nicht die Ursache, sondern die Folge der Ozonbildung sei.

Natürlich fallen Ozonbildung und Oxydation des Phosphors der Zeit nach so nahe zusammen, dass sie in der Wirklichkeit gleichzeitig statt zu finden scheinen; die Thatsache aber, dass der gewöhnliche Sauerstoff unter Umständen, unter welchen kein Ozon sich bildet (wie z. B. stagnirender Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur) selbst bei Anwesenheit von Wasser mit dem Phosphor nicht einmal spurenweise sich verbindet, während dieser Körper vom Ozon, selbst in der Kälte rasch oxydirt wird, scheint mir einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der Annahme zu liefern, dass die Ozonbildung der langsamen Verbrennung des Phosphors vorausgehe. Bei diesem Anlass will ich bemerken, dass ich Phosphor von reinster Oberfläche drei Monate lang mit reinstem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung stehen liess, ohne dass sich während dieser langen Zeit auch nur eine Spur von Säure gebildet hätte. Dass unter diesen Umständen kein Ozon entsteht, habe ich schon zu wiederholten Malen angegeben.

In meinen letzten Berichten ist gezeigt worden, dass es ausser dem Phosphor noch andere Materien gebe, welche den mit ihnen in Berührung stehenden Sauerstoff in einen Zustand versetzen, worin er schon in der Kälte kräftigst oxydirend wirkt und namentlich auch die Indigolösung zerstört.

Da nach meinen Erfahrungen reinstes Terpentinöl, reinster Aether u. s. w. mit atmosph. Luft oder Sauerstoffgas in Berührung gesetzt, die mit ihnen vermischte Indigolösung zerstören, ja sogar das Silber zu oxydiren vermögen, so hätte man früher etwa auch glauben können, dass es der Oxydationsact des Terpentinöles u. s. w. sei, welcher den Indigo u. s. w. zur Sauerstoffauf-

hme bestimme. Jetzt, nachdem wir wissen, dass das Terpenöl u. s. w. das Vermögen besitzt, Sauerstoff in sich aufzunehen und so zu verändern, dass er auf eine Reihe oxydirbarer rper mit Leichtigkeit schon in der Kälte übergetragen werden nn, werden wir eine solche Ansicht über die durch Terpenöl bewerkstelligte Zerstörung der Indigolösung nicht mehr gen wollen, sondern anzunehmen geneigt sein, dass das Oel h erst oxygenire und dann den erregten Sauerstoff auf den digo werfe.

Wenn wir aber der angeführten Gründe halber die Ursache r durch Phosphor, Terpentinöl, Aether u. s. w. bewerkstelligten rstörung der Indigolösung nicht in dem Oxydationsacte dieser bstanzen selbst suchen dürfen, so werden wir der so nahe liegenn Analogie wegen auch die durch Leinöl, Weingeist, Holzgeist, einsäure, Schwefelwasserstoffgas, schweflichte Säure u. s. w. ranlasste Indigozerstörung nicht dem Oxydationsacte dieser aterien beimessen wollen, sondern annehmen, dass letztere den digo gerade so zur Oxydation veranlassen, wie diess der Phosphor, s Terpentinöl u. s. w. thut.

Wer indessen dafür hält, dass die besprochenen Thatsachen Gunsten der chemischen Ansteckungshypothese sprechen, dem ll ich seine Meinung nicht bestreiten.

Der Umstand, dass das Licht in den oben erwähnten Fällen ne so bedeutende Rolle bei der Zerstörung der Indigolösung ielt, kann nach den früher von mir über den Einfluss des chtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes mitgeeilten Thatsachen nicht mehr sehr auffallend erscheinen.

Es kommen hier zwei Ursachen zusammen, die in gleichem nne wirken: die Oxydirbarkeit des Leinöles, des Weingeistes, r Weinsäure, der schweflichten Säure u. s. w. und der specische chemische Einfluss des Lichtes. Beide steigern auf eine s noch völlig unbekannte Weise die chemische Thätigkeit des uerstoffes, und deshalb allein schon muss Sauerstoff unter esen doppelten Einfluss gestellt, den Indigo mit grösserer nergie, d. h. rascher zerstören, als es solcher Sauerstoff thut, elcher nur dem einen dieser Einflüsse unterworfen ist.

Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass beleuchteter auerstoff für sich allein schon die Indigolösung zu zerstören ermag; denn Wasser durch dieselbe noch deutlich gebläut und

häufig mit atmosph. Luft im Sonnenschein geschüttelt, verliert seine Färbung und wird gelblich, d. h. gerade so, als ob die Flüssigkeit mit Ozon oder Chlor behandelt worden wäre, während unter sonst gleichen Umständen die blaue Färbung des Wassers in der Dunkelheit unverändert bleibt.

Diese indigozerstörende Wirkung des beleuchteten Sauerstoffes findet jedoch langsam statt, was sich daraus abnehmen lässt, dass Wasser, welches nur $^1/_{500}$ der Normalindigolösung enthielt, Wochen lang im Sonnenschein gehalten und mit atmosph. Luft geschüttelt werden musste, bevor es gänzlich entbläut erschien.

Es ist aber bemerkt worden, dass Sauerstoffgas, dem erregenden Einfluss z. B. der schweflichten oder der Weinsäure bei völligem Ausschluss des Lichtes ausgesetzt, ebenfalls nur sehr langsam den Indigo zerstöre, diese Zerstörung aber verhältnissmässig rasch erfolge, wenn der mit diesen Materien in Berührung stehende Sauerstoff gleichzeitig die Einwirkung des Sonnenlichtes erfährt.

Hieraus ergiebt sich, dass die unter solchen Umständen erfolgende Gesammtwirkung mehr als die Summe der Wirkungen beträgt, welche Jedes der Agentien für sich allein auf die Indigolösung hervorzubringen vermöchte; denn wie schon bemerkt, kann ein feuchter, mit dieser Flüssigkeit ziemlich stark gefärbter Leinwandstreifen in einem Gemenge von atmosph. Luft und schweflichter Säure bei kräftiger Sonne in zwei Stunden vollkommen gebleicht werden, während in blosser beleuchteter Luft, oder in einem dunkel gehaltenen Gemeng von Luft und schwefschweflichter Säure solche Streifen äusserst langsam weiss werden.

Warum in diesen Fällen die Gesammtwirkung stärker ist, als die Summe der Einzelwirkungen, vermag ich nicht zu sagen.

In der erwähnten Beziehung steht der Phosphor bis jetzt noch einzig da, insofern nämlich dieser Körper im Dunkeln eben so stark als im Licht erregend auf den mit ihm in Berührung stehenden Sauerstoff einzuwirken scheint. Wenigstens ist es mir noch nicht möglich gewesen, einen Unterschied zu bemerken zwischen den Ozonmengen, welche derselbe unter sonst gleichen Umständen im Lichte und in der Dunkelheit hervorbringt. Ob also z. B. durch Indigolösung gebläutes Wasser mit Phosphor und atmosph. Luft im Dunkeln oder Lichte zusammensteht, vorausgesetzt, es seien die Temperatur und andere Umstände

gleich, ist mit Bezug auf die Raschheit der Entbläuung des gefärbten Wassers völlig gleichgültig. Die Thatsache, dass die blosse Oxydirbarkeit von Substanzen auf den mit ihnen in Berührung gesetzten Sauerstoff schon chemisch erregend wirkt, welche Wirkungsweise der Phosphor uns in auffallendster Weise zeigt, scheint mir auf eine höchst merkwürdige Wechselwirkung hinzudeuten, welche zwischen dem oxydirbaren Körper und dem gewöhnlichen Sauerstoff stattfindet, bevor eine wirkliche chemische Verbindung zwischen beiden Materien erfolgt.

Von derartigen Berührungswirkungen wissen wir bis jetzt noch wenig oder nichts, obgleich sie eine grosse Rolle selbst bei vielen gewöhnlichen chemischen Erscheinungen spielen dürften und eben deshalb scheint mir das so eigenthümliche Verhalten des Phosphors, des Terpentinöles u. s. w. zu dem gewöhnlichen Sauerstoff ein ganz besonderes Interesse darzubieten.

Ich bin nämlich geneigt zu vermuthen, dass eine weitere Erforschung dieses merkwürdigen Verhaltens dazu führen werde, uns mit einer Reihe von Veränderungen chemischer und physikalischer Eigenschaften bekannt zu machen, welche gewisse einfache Körper in Berührung mit anderen erleiden, ohne dass jenen von diesen etwas Gewichtiges gegeben oder entzogen würde.

Worin auch die sogenannten Allotropien gewisser Substanzen ihren wirklichen Grund haben mögen, so zeigen sie, dass mancher Körper, welchen die Chemie für einfach ansieht, die Fähigkeit besitzt, sich in Zustände versetzen zu lassen, in welchen er verschiedenartige Materien darzustellen scheint. Und es lässt sich hier gerade der Phosphor als ausgezeichnetstes Beispiel anführen.

Solche Allotropien sind bis jetzt durch die Wärme bewerkstelligt worden; die neuern Versuche haben aber dargethan, dass auch die Electricität, ja selbst ein gewichtiger Körper, der Phosphor nämlich, das Sauerstoffgas so zu verändern im Stande ist, dass es in seinem ungewöhnlichen Zustande eine ganz neue Substanz zu sein scheint; denn Ozon unterscheidet sich von gewöhnlichem Sauerstoff wenigstens eben so stark, als der gewöhnliche Phosphor von demjenigen, den uns Schrötter kennen gelehrt hat. Wenn aber der Phosphor den gewöhnlichen Sauerstoff allotropisiren kann, so darf man wohl vermuthen, dass

jener Körper in dieser Wirkungsweise nicht einzig dastehe und es auch noch andere Fälle ähnlicher Art gebe. Und eben die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Terpentinöl u. s. w. scheinen mir zu Gunsten einer solchen Vermuthung zu sprechen.

Nicht unwahrscheinlich ist es deshalb für mich, dass manche derjenigen Erscheinungen, welche man katalytische zu nennen pflegt, von Allotropien bedingt sind, welche durch Berührung gewisser Substanzen bewerkstelligt werden in ähnlicher Art, wie die Ozonisirung des gewöhnlichen Sauerstoffes durch Phosphor.

Worauf das Allotropisiren eines Körpers selbst beruht, das ist freilich für uns noch tiefstes Geheimniss; aber besser ist es vorerst dasselbe noch als solches anzuerkennen, als darüber nichtsbesagende atomistische Hypothesen in bekannter Art aufzustellen und dasjenige, was möglicher-, ja wahrscheinlicher Weise aus dem feinsten Kräftespiel hervorgeht, auf rein mechanische oder räumliche Lagerungsverhältnisse kleinster Massentheilchen eines Körpers zurückführen zu wollen.

XII.

Ueber salpetrige Säure.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. d. l'acad. d. St. Petersbourg.)

Als ich im Jahre 1840 meine Untersuchungen über salpetrige Säure publicirte, blieb ich den analytischen Beweis schuldig, dass die von mir beschriebene höchst flüchtige Flüssigkeit von rein indigblauer Farbe die reine salpetrige Säure sei. Diess jetzt nachzuholen ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung.

Bei den im vorigen Winter hier in grossartigem Maassstabe angestellten Versuchen über Beleuchtung mittelst galvanischen Lichtes war eine grosse Menge concentrirter Salpetersäure in der Batterie verwendet worden, welche beim Schlusse der Versuche eine blaue, von einem bedeutenden Gehalte an salpetriger Säure herrührende Farbe angenommen hatte. Von dieser blauen Säure wurde mir ein Theil zur Disposition gestellt, und daraus stellte ich die zu den hier zu beschreibenden Versuchen verwen-

lete salpetrige Säure dar. Gegen 20 Pfunde der blauen Säure wurden der Destillation unterworfen, und die dabei entweichenden gasförmigen Producte unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln durch Vorlagen geleitet, welche durch eine Mischung von Chlorcalcium und Schnee auf einer möglichst niedrigen Temperatur erhalten wurden. Auf diese Weise erhielt ich mehrere Unzen eines dunkelgrünen Destillates, welches alle Eigenschaften eines Gemenges von salpetriger Säure mit salpetriger Salpetersäure besass, und aus welchem durch mehrmalige Rectification bei möglichst niedriger Temperatur endlich eine rein indigblaue Flüssigkeit, begabt mit allen den von mir früher beschriebenen Eigenschaften, erhalten wurde.

Nachdem ich so ein zur Analyse hinreichend reines Product erhalten zu haben glaubte, wurde dasselbe nochmals destillirt, und nun unmittelbar in den Gefässen aufgefangen, in welchen es zur Analyse verwendet werden sollte. Diess waren an Glasröhren kolbenartig angeblasene Kugeln, deren Gewicht leer bestimmt wurde, und welche nach dem Einbringen der Säure, während sie noch in der Kältemischung sich befanden, mit Hülfe der Glasbläserlampe zugeschmolzen, die abgezogenen Enden aber gewogen wurden, so dass das Gewicht der in jedem Kölbchen enthaltenen Säure bestimmt werden konnte. Der noch 4 bis 5 Zoll lange Hals eines solchen Kölbchens wurde nun luftdicht in einen Kork eingesetzt, welcher luftdicht auf ein Gefäss aufgepasst worden war, in welches die Kugel eingeführt werden konnte. Dieses Gefäss wurde mit eiskaltem Wasser beinahe ganz angefüllt, der Kork so aufgesetzt, dass das Kölbchen mit der Säure sich im Wasser befand, und nun durch starkes Herunterdrücken des aus dem Korke herausragenden Endes das Kölbchen gegen den Boden des Gefässes gedrückt, bis es zerbrach. Im Momente des Zerbrechens und des Zusammenkommens der Säure mit dem Wasser fand eine Gasentwickelung statt, und um einen dadurch bedingten Verlust möglichst zu vermeiden, wurde die Flüssigkeit mit der über ihr befindlichen Gasschicht eine Zeit lang gut zusammengeschüttelt. Nichtsdestoweniger aber zeigte sich beim Oeffnen jederzeit ein Entweichen rother Dämpfe und es musste also jedesmal nothwendig ein Verlust bei der Analyse erhalten werden.

Auf diese Weise war nun eine Auflösung einer bestimmten

Menge der blauen Säure in Wasser erhalten worden, und diese wurde nun dadurch analysirt, dass bestimmt wurde, wieviel übermangansaures Kali nöthig sei, um die salpetrige Säure in Salpetersäure überzuführen. Zu diesem Behufe war eine Auflösung von einem Theile reinen krystallisirten übermangsauren Kali's in 200 Theilen Wasser bereitet worden, und von dieser wurde der zu untersuchenden Flüssigkeit so lange zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr erfolgte. Dabei erhielt ich in drei Versuchen folgende Resultate:

I.	0,416	Grm. bedurften	0,650 Grm.	übermangansaur. Kali's.
II.	0,325	„ „	0,500 „	
III.	0,121	„ „	0,190 „	

Da nun ein Atom übermangansaures Kali 5 Atome Sauerstoff abgiebt, so entsprachen obige Mengen dieses Salzes folgenden Mengen von der Säure aufgenommenen Sauerstoffs.

I. 0,164.
II. 0,127,
III. 0,048.

Und da ein Atom salpetriger Säure = 475,06 zur Umwandlung in Salpetersäure 2 Atome Sauerstoff = 200 bedarf, so haben jene Mengen des vom übermangansauren Kali abgegebenen Sauerstoffs folgende Mengen salpetriger Säure in Salpetersäure übergeführt, neben welchen die Differenz zwischen diesen Zahlen und den zur Analyse angewandten Mengen der blauen Säure angegeben ist.

		Differenz
I.	0,3895	0,0265
II.	0,3016	0,0234
III.	0,1140	0,0070

Demzufolge hatte durchschnittlich ein Verlust von 6,6 p. C. stattgefunden, oder es wurde durch das Experiment bewiesen, dass 93,4 p. C. der angewandten blauen Flüssigkeit aus salpetriger Säure bestanden.

Bedenkt man nun, dass die erhaltenen Zahlen deshalb nothwendig zu klein ausfallen mussten, weil beim Oeffnen des die Auflösung der salpetrigen Säure enthaltenden Gefässes ein Entweichen rother Dämpfe stattfand; dass ferner, da bei der Destillation der salpetrigen Säure eine theilweise Zerlegung derselben in Stickstoffoxyd und salpetrige Salpetersäure stattfindet,

höchst wahrscheinlich auch kleine Mengen dieser letzteren mit den Dämpfen der salpetrigen Säure übergehen, dadurch aber ebenfalls ein Verlust in der Analyse entstehen muss; und dass endlich eine dritte Fehlerquelle darin liegen kann, dass während des Eintragens der Lösung des übermangansauren Kali's die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung war, wodurch einerseits Aufnahme von Sauerstoff aus derselben, andererseits aber Abdunsten von salpetriger Säure in dieselbe stattfinden konnten, so kann man den erhaltenen Verlust wohl als hinreichend erklärt ansehen und demnach getrost die hier mitgetheilten Versuche als den Beweis betrachten, dass die in Rede stehende indigblaue Flüssigkeit salpetrige Säure in so reinem Zustande sei, als sie darzustellen möglich ist.

Was die oben erwähnte Entweichung rother Dämpfe betrifft, so betrachte ich dieselbe hauptsächlich als eine Folge einer theilweisen Zersetzung der salpetrigen Säure durch die Erwärmung derselben behufs des Wägens bis zur Zimmertemperatur. Bei dieser Temperatur ist dieselbe nicht mehr blau, sondern gelbgrün, und obgleich sie beim Abkühlen wieder reinblau wird, so hat es mir doch geschienen, als habe die Intensität der Farbe etwas abgenommen; und da die salpetrige Salpetersäure bei —20° farblos ist, so steht nichts obiger Annahme entgegen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meine im Jahre 1840 über diesen Gegenstand publicirte Abhandlung der Aufmerksamkeit von Berzelius gänzlich entgangen zu sein scheint, denn weder in seinen Jahresberichten noch im Lehrbuche wird derselben Erwähnung gethan, und erst beim Erscheinen der neuen Auflage des Handbuchs von Gmelin habe ich die Genugthuung gehabt, die Resultate meiner Arbeit gewürdigt zu sehen.

XIII.
Ueber das Vorkommen von Vanadin in den Permschen Hüttenproducten, und die Darstellung reiner Vanadinsäure.

Von
J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Petersb.)

Bereits in den Jahren 1839 und 1842 sind im Journale des Bergwesens*) Mittheilungen gemacht, aus welchen hervorgeht, dass die Permschen Hüttenproducte nahmhafte Mengen von Vanadin enthalten. Es scheinen jedoch die Abhandlungen, obgleich von ihnen in dem von der russischen Regierung herausgegebenen *Annuaire du journal des mines de Russie*, französische Uebersetzungen erschienen, den Chemikern gänzlich unbekannt geblieben zu sein, da sogar Gmelin in der neuen Ausgabe seines sonst so überaus vollständigen Handbuches nichts von diesem Vorkommen des Vanadins erwähnt, und ich will daher in kurzen Worten das hierhergehörige daraus anführen.

Im Jahre 1839 zeigte Schubin in einer kurzen Notiz nur die Auffindung von Vanadin in den Permschen Erzen und Hüttenproducten an, und erwähnt beiläufig aus einer Erzprobe bis 4 p. C. Vanadinsäure erhalten zu haben. Im Jahre 1842 dagegen theilt derselbe in einer grössern Abhandlung über die Kupferproduction der Permschen Hütten quantitative Analysen des dortigen Kupfersandsteins und der Hüttenproducte mit. In einem Kupfersandsteine, in welchem mit Hülfe eines 60-mal vergrössernden Mikroscopes auch vanadinsaures Kupfer als Gemengtheil erkannt wurde, fand man bei der Analyse 0,53 p. C. Vanadinsäure; in einem andern Kupfersandsteine wurde gar kein Vanadin aufgefunden. Das bei der Schmelzung der Permschen Erze erhaltene kupferige Roheisen, welches Schubin als so hart beschreibt, dass sowohl Instrumente aus Gusstahl als auch aus demselben Roheisen bei Versuchen, daraus einen Cylinder

*) 1839. No. 7. 123. 1842 No. 5. 280.

[illegible] drehen, sogleich unbrauchbar wurden, und dass nur spitze Bruchstücke der letzteren eine kurze Zeit lang dazu brauchbar waren, fand er folgendermaassen zusammengesetzt:

Kohlenstoff	3,03
Vanadin	1,99
Kiesel	2,51
Kupfer	12,64
Eisen	75,97
Aluminium	0,89
Magnium	0,78
Calcium	0.95
	98,76

Das mit dem kupferigen Roheisen gleichzeitig erhaltene Schwarzkupfer fand Schubin zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	0,94
Vanadin	1,21
Kupfer	90,52
Eisen	6,17
	98,84

In zwei verschieden zusammengesetzten Schlacken fand er einen Gehalt von 1,57 und 1,30 p. C. Vanadinsäure, und in verschiedenen anderen Producten ergab sich ebenfalls ein, obwohl bedeutend geringerer Gehalt an Vanadin.

Durch diese Untersuchungen war also in den Permschen Hüttenproducten eine reiche Quelle von Vanadin entdeckt worden, und diess veranlasste mich, mir durch die Akademie der Wissenschaften vom Bergdepartement eine grössere Quantität des obenerwähnten kupferigen Roheisens zu erbitten, welches mir das zweckmässigste Material zur Darstellung von Vanadinpräparaten zu sein schien. In Folge dieser Bitte erhielt ich drei Pud eines solchen Roheisens, mit der Bemerkung jedoch, dass der Vanadingehalt desselben jetzt im Allgemeinen bedeutend geringer sei als der von Schubin gefundene; dieses habe ich nun zu Vanadinpräparaten verarbeitet, und will jetzt die zur Publication reifen Resultate meiner Arbeit mittheilen, mir vorbehaltend, später noch einmal weitläufiger auf die Vanadinsalze zurückzukommen.

Das Roheisen wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, wobei sich die Stücke desselben unter Auflösung des Eisens allmählig mit einem körnigen Ueberzuge bekleideten, auf welchen die Schwefelsäure keine weitere Einwirkung ausübte, und welcher sich, besonders wenn er eine gewisse Dicke erreicht hatte,

entweder von dem Roheisen selbst ablöste, oder doch sich leicht davon trennen liess. Diese Rinden, welche nicht das Ansehen eines von der Säure zurückgelassenen Skelettes hatten, sondern mehr in Folge einer Reduction von bereits in Auflösung übergegangenen Substanzen entstanden zu sein schienen, erwiesen sich bei der Untersuchung als sehr vanadinreich, während die Auflösung keinesfalls so viel Vanadin enthielt, dass es lohnend gewesen wäre, sie noch weiter darauf zu bearbeiten. Die letztere wurde daher nicht weiter beachtet, und eben so wenig wurde das nach der vollendeten Auflösung des Eisens in bedeutender Menge zurückbleibende, dem Roheisen mechanisch eingemengt gewesene metallische Kupfer einer weiteren Bearbeitung unterworfen.

Die körnigen Rinden, welche ihres geringen Zusammenhanges wegen beim Trocknen grösstentheils zu einem groben Pulver zerfallen waren, wurden zur Ausziehung des Vanadins mit Salpeter behandelt. Ich verfuhr dabei so, dass ich sie mit ihrem gleichen Gewichte von Salpeterkrystallen gemengt in einem eisernen Löffel erhitzte; dabei stellte sich mit dem Anfange des Schmelzens des Salpeters eine lebhafte Einwirkung ein, es entstand ein starkes, durch Entwickelung rother Dämpfe hervorgebrachtes Aufblähen der Masse, und die Erhitzung war dabei so stark, dass alles in heftiges Glühen gerieth, welches eine weitere Erhitzung zur Vollendung der Einwirkung kaum nöthig machte. Die auf diese Weise erhaltene halb geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und aus der filtrirten Lösung das Vanadin durch Salmiak als vanadinsaures Ammoniak gefällt. Das im Wasser ungelöst gebliebene gab bei einer zweiten Behandlung mit Salpeter, wobei die Erscheinungen begreiflicherweise ganz anders waren, nur noch einen geringen Rückhalt an Vanadin zu erkennen, die ersten Schmelzungen aber lieferten eine reiche Ausbeute, und ich erhielt mehr als ein Pfund rohes vanadinsaures Ammoniak.

Das so erhaltene vanadinsaure Ammoniak ist jedoch keinesweges rein, sondern namentlich mit Kieselerde verunreiniget, welche mit in die daraus zu bereitende Vanadinsäure übergeht, und aus dieser, wie Berzelius angiebt, nur durch Fluorwasserstoffsäure vollständig entfernt werden kann. Da jedoch das Arbeiten mit Fluorwasserstoff immer höchst unangenehm ist, so

habe ich mich bemüht, eine andere Methode zur Darstellung reiner Vanadinsäure aufzufinden, um so mehr, da ich auch die Darstellung der Säure aus reinem Ammoniaksalze durch Rösten und Glühen sehr schwierig fand, wenn ich einigermaassen erhebliche Quantitäten in Arbeit nahm. Immer wurde dabei ein Theil der Säure reducirt und beim Erkalten der geschmolzenen Säure bildeten sich zwar zuerst schöne strahlige Krystalle von Vanadinsäure, allein sie wurden stets von einem anderen, erst später fest werdenden krystallinischen Producte verunreinigt und umlagert, von welchem ich sie durch mechanische Mittel nicht zu trennen vermochte.

Reine Vanadinsäure erhielt ich auf folgende Weise. Ich stellte mir zuerst krystallisirtes zweifach-vanadinsaures Salz dar, gleichviel ob mit Kali, Natron oder Ammoniak als Basis, und versetzte die heisse, ziemlich concentrirte wässrige Auflösung desselben allmählich mit Salpetersäure; dabei schied sich ein braunrother, voluminöser, flockiger Niederschlag ab, und die Flüssigkeit hielt nach hinreichend fortgesetzter Erhitzung mit überschüssig zugesetzter Säure nur noch wenig Vanadinsäure aufgelöst zurück, welche ihr eine hellgelbe Farbe ertheilte und sich beim Abdampfen wenigstens theilweise ebenfalls als jener braunrothe amorphe Körper abschied. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet; er stellte nun ein leichtes, braunrothes Pulver dar, welches in sein zwanzigfaches Gewicht Schwefelsäurehydrat eingetragen und damit erhitzt wurde. Dabei bildete sich zuerst eine vollkommen klare Auflösung von tiefgelber Farbe, allein bei fortgesetztem Erhitzen begann bald die Ausscheidung eines krystallinischen Productes einer Verbindung von Vanadinsäure mit Schwefelsäure dessen Menge sich zusehends vermehrte, so dass bald die ganze Masse breiartig wurde. Ich liess nun erkalten, trennte die Krystalle von der Flüssigkeit zuerst durch Abgiessen, dann aber durch Sammeln auf einem in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter, auf welchem ich sie nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Schwefelsäurehydrat auswusch bis dieses ungefärbt abfloss, und brachte sie dann auf einen porösen Stein unter eine Glocke, wo ich sie über Schwefelsäure so lange stehen liess, bis die den Krystallen anhängende Schwefelsäure so vollständig als möglich von dem Steine eingesogen worden

war. Das ziemlich trockne Krystallmehl wurde hierauf in einer Platinschaale zuerst zur Verjagung der Schwefelsäure und dann bis zum Schmelzen der Vanadinsäure erhitzt, welche beim Erkalten zu einer schön krystallinischen, von fremden Beimengungen reinen Masse erstarrte.

Auf diese Weise habe ich mehr als 70 Grm. reiner Vanadinsäure dargestellt, in der Hoffnung, die von Berzelius ausgesprochene Vermuthung bestätigt zu finden, dass es beim Erstarren grösserer Mengen geschmolzener Säure gelingen werde, dieselbe in bestimmbaren Krystallen zu erhalten. Sie wurde in der Muffel in einer Platinschaale geschmolzen, und erst nach dem Erkalten der Muffel herausgenommen, allein Hr. v. Kokscharow, welcher die Güte hatte, die krystallographische Bestimmung versuchen zu wollen, konnte keine messbaren Krystalle finden. Die einzelnen Individuen waren zu sehr mit einander verwachsen und fast nur blattartig ausgebreitet, so dass keine Messung möglich war. Vielleicht dass es mir später, wenn, wie ich hoffe, mir noch grössere Mengen zu Gebote stehen werden, günstigere Resultate zu erhalten gelingt.

Bei der hier beschriebenen Bereitung der Vanadinsäure ist jedoch mancherlei zu beobachten, um eines guten Resultates gewiss zu sein. Schon bei der Bereitung des braunen zur Auflösung in Schwefelsäure bestimmten pulverförmigen Körpers erhält man verschiedene Resultate, je nachdem man concentrirtere oder verdünntere Lösungen zu seiner Darstellung anwendet, indem man in letzteren oft gar keinen Niederschlag hervorbringen kann, je nachdem man die Säure der kalten oder der heissen Flüssigkeit zusetzt, und je nachdem man einen grösseren oder geringeren Ueberschuss der Säure verwendet: Erscheinungen, welche noch ein fortgesetztes Studium zu ihrer Erklärung verlangen. Ferner darf man den rothbraunen Niederschlag so lange er feucht ist nicht in der Wärme trocknen, weil er dann leicht seine pulverförmige Beschaffenheit verliert, und zu festen Stücken mit muscheligem Bruch gleichsam zusammensintert, welche mir oft das eigenthümliche Verhalten zeigten, dass sie unter Umherschleuderung der Bruchstücke von selbst zersprangen. Zur Auflösung in Schwefelsäure sind diese Stücke deshalb *sehr wenig geeignet*, weil sie sich bald mit einem Ueberzuge

der krystallinischen Verbindung bekleiden, welcher der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf sie ein Ziel setzt; aus demselben Grunde muss man beim Eintragen des pulverförmigen Körpers in die Schwefelsäure ein Zusammenbacken sorgfältig vermeiden. Die Auflösung des braunen Körpers in der Schwefelsäure muss möglichst rasch ausgeführt werden, sie geht bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur schnell von statten, die Auflösung darf jedoch nicht längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten werden, weil sich sonst die schwefelsaure Verbindung in so feinen Krystallen ausscheidet, dass eine Trennung derselben von der Mutterlauge auf die oben beschriebene Weise unmöglich wird. Man muss vielmehr die schwefelsaure Lösung unter einem gut ziehenden Schornsteine schnell weiter erhitzen, wobei unter starkem Verdampfen von Schwefelsäure die Ausscheidung der Verbindung als sandartiges, aus gutausgebildeten mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver allmählich erfolgt. Die so dargestellte schwefelsaure Vanadinsäure stellt ein hellorangegelbes Pulver dar, welches sich, vor Feuchtigkeit geschützt, beliebig lange unverändert aufbewahren lässt. Bei Versuchen, seine Zusammensetzung auszumitteln habe ich, trotz vielfach wiederholter Analysen keine befriedigenden und entscheidenden Resultate hinsichtlich der Frage erhalten, ob die Schwefelsäure darin als Hydrat, oder im wasserfreien Zustande enthalten ist. Darin stimmen alle Analysen überein, dass die Verbindung auf ein Atom Vanadinsäure zwei Atome Schwefelsäure enthält; bei der doppelten Schwierigkeit aber, die pulverförmige Doppelsäure von überschüssiger anhängender Schwefelsäure zu trennen und vor dem Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens zu schützen, lässt sich kaum hoffen, die obige Frage jemals entscheidend gelöst zu sehen. Folgendes sind die Zahlen, welche ich bei meinen Analysen erhielt.

	Angewendete Verbindung.	Geschmolzene Vanadinsäure.	Procentischer Gehalt an Vanadinsäure.
I.	22,960 Grm.	10,710 Grm.	46,65
II.	8,520 „	4,140 „	48,59
III.	8,978 „	4,144 „	46,16
IV.	9,752 „	4,777 „	48,98
V.	11,462 „	4,689 „	49,63
VI.	9,300 „	4,560 „	49,03

	Angewendete Verbindung	Erhaltener schwefelsaurer Baryt	Entsprechende Menge wasserfreier Schwefelsäure.	Procentischer Gehalt an letzterer
I.	1,000 Grm.	1,470 Grm.	0,505 Grm.	50,50
II.	0,950 „	1,350 „	0,464 „	48,84
III.	2,691 „	3,683 „	1,266 „	47,05

Aus diesen Zahlen, welche grossentheils aus Präparaten von verschiedenen Darstellungen erhalten sind, ersieht man hinreichend, dass die Schwankungen viel zu gross sind, um aus ihnen einen Schluss ziehen zu können. Ob diese Schwankungen vielleicht theilweise in einer Einmengung der Verbindung von einem Atom Vanadinsäure mit drei Atomen Schwefelsäure, deren Existenz Berzelius neben der mit zwei Atomen angiebt, ihren Grund haben, muss ich dahingestellt sein lassen. Berzelius giebt für die beiden von ihm dargestellten Verbindungen die Formeln:

$$\dddot{V}\dddot{S}_2 \text{ und } \dddot{V}\dddot{S}_3,$$

wornach man annehmen kann, er habe sie als wasserfrei betrachtet; leider aber vermissen wir, wenigstens in der Uebersetzung seiner Abhandlung in Poggendorff's Annalen (Bd. 22, p. 1.) alle Angaben über die Untersuchungen, aus welchen jene Formeln abgeleitet sind. Das in der von mir beschriebenen Verbindung nicht beide Atome der Schwefelsäure als Hydrat enthalten sind, dafür sprechen die Erscheinungen bei der Austreibung der Schwefelsäure in Destillationsgefässen. Es wird dabei zwar ein flüssiges Product erhalten, allein es stösst dasselbe die der wasserfreien Schwefelsäure eigenthümlichen weissen Dämpfe in grosser Menge aus, und bei der Erkältung unter 0° gesteht es zu einer krystallinischen Masse. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die in Rede stehende Verbindung aus gleichen Atomen Vanadinsäure, wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat bestehe, und wir könnten daraus die Formel:

$$\dddot{V}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} \text{ construiren.}$$

Bei der Darstellung der Vanadinsäure auf die hier angegebene Weise erhält man jedoch bei weitem nicht die ganze Menge der in dem angewendeten rothbraunen Körper enthaltenen Säure als schwefelsaure Verbindung, sondern ein sehr beträchtlicher Theil derselben bleibt in der schwefelsauren Mutterlauge aufgelöst zurück. Bei einem mit gewogenen Mengen angestellten

Versuche erhielt ich 65,76 p. C. geschmolzener Vanadinsäure, und es waren also 34,24 p. C. in der Schwefelsäure gelöst geblieben. Aus dieser Lösung erhielt ich, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden war, beim Abdampfen bis zur Verflüchtigung einer namhaften Menge der Schwefelsäure ein pulverförmiges krystallinisches Product, welches sich unter dem Mikroscope als ein Gemenge von zwei verschieden krystallisirten Verbindungen ergab. Die eine derselben hatte die prismatische Form und das Ansehen der oben beschriebenen Verbindung, während die andere tafelförmige, sehr viel dunkler gelbgefärbte Krystalle bildete, unter denen ich viele als rechtwinklige Vierecke mit abgestumpften Ecken erkannte. Bei einer mit diesem Gemenge angestellten Analyse ergab sich ein geringerer Gehalt an Vanadinsäure, so dass es möglich ist, dass die tafelförmige Verbindung drei Atome Schwefelsäure auf ein Atom Vanadinsäure enthalte.

Den grössten Theil der in der schwefelsauren Mutterlauge gelöst gebliebenen Vanadinsäure kann man auch als anderweitige Verbindungen ausscheiden, wenn man die mit Wasser verdünnte Säure mit Weingeist versetzt und dann abdampft. Hat man nur so viel Weingeist zugesetzt, als eben zur Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinoxyd nöthig war, so setzt sich ein aus hellblauen, mikroscopischen, vierseitigen Tafeln bestehender pulverförmiger Körper ab, welcher wahrscheinlich schwefelsaures Vanadinoxyd ist; hat man dagegen mehr Weingeist zugesetzt, so findet, wenn die Säure sich ihrem höchsten Concentrationsgrade nähert, unter bedeutendem Schäumen und Bildung ätherischer Producte die Ausscheidung eines anderen, ebenfalls krystallinischen Körpers statt. Alle diese Erscheinungen beabsichtige ich weiter zu verfolgen und später weitere Mittheilungen darüber zu machen.

Ich habe nun noch einige Worte über die Zusammensetzung des rothbraunen pulverförmigen Körpers zu sagen, welcher nichts anderes als ein Hydrat der Vanadinsäure zu sein scheint. Zwar sagt Berzelius in seiner so überaus werthvollen Abhandlung über das Vanadin, dass man die Vanadinsäure auf nassem Wege niemals rein erhalten könne, weil, wenn man sie abzuscheiden versuche, entweder ihr basisches Salz mit einer stärkeren Säure oder ein aus der vorhandenen Basis mit einem grossen Ueberschusse *von Vanadinsäure gebild*etes Salz erhalten werde, allein

ein solches Verhalten scheint wenigstens dann nicht statt zu finden, wenn man eine concentrirte Auflösung eines vanadinsauren Alkali kochend mit überschüssiger Säure behandelt; wenigstens konnte ich in dem so erhaltenen braunrothen Producte nach gehörigem Aussüssen weder einen Säuregehalt noch einen Alkaligehalt nachweisen. Das während des Trocknens vor Anziehung ammonikalischer Dämpfe geschützte Präparat gab bei vorsichtigem Schmelzen eine schön krystallisirte Vanadinsäure und eine Bestimmung des dabei entweichenden Wassers bestätigte die von mir ausgesprochene Ansicht.

0,918 Grm. eines lufttrocknen, auf die angeführte Weise dargestellten braunrothen pulverförmigen Präparates wurden, um sie von hygroscopischem Wasser zu befreien, mehrere Tage lang über Schwefelsäure stehen gelassen und hatten dabei 0,072 Grm. verloren, ein Beweis, wie stark hygroscopisch die Substanz ist. Die rückständigen 0,846 Grm. wurden nun vorsichtig geschmolzen und lieferten dabei 0,772 Grm. schön krystallisirter Vanadinsäure, in welcher ich keine fremdartigen mechanischen Beimengungen erkennen konnte, und welche ich deshalb als rein betrachten zu können glaube. Es waren dabei 0,074 Grm. Wasser entwichen, welche 8,75 p. C. entsprechen, und 91,25 p. C. Vanadinsäure waren zurückgeblieben. Nach der Formel $\dot{H}\dddot{V}$ werden aber 91,14 p. C. Vanadinsäure, und 8,86 p. C. Wasser verlangt, und die Uebereinstimmung ist daher so gross, als man sie nur erwarten kann. Dass auch die Menge des beim Trocknen über Schwefelsäure verlorenen Wassers fast genau ein Atom beträgt, möchte wohl nur zufällig sein. Ob dieses Hydrat bei vorsichtiger Behandlung sich auch ohne Beihilfe von Schwefelsäure zur Darstellung grösserer Mengen Vanadinsäure eignet, werde ich auszumitteln mich bemühen.

XIV.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf einige Kupferoxydsalze.

Von

O. Döpping.

(*Bullet. de l'Acad. d. St. Petersbourg.*)

Im Jahresbericht von Berzelius Band 23 wird eine von Schnedermann ausgeführte Analyse eines Aventuringlases von Murano angeführt und dabei von Wöhler die Bemerkung gemacht, dass die in dem analysirten Glase befindlichen Flitter (Kupfer) genau die Krystallform besitzen, welche das aus einer Kupferoxydlösung durch die Einwirkung von schwefliger oder phosphoriger Säure erhaltene Kupfer hat.

Die durch schweflige Säure erhaltenen Krystalle besitzen aber nicht die Eigenschaften des metallischen Kupfers.

Wird in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anhaltend das Gas der schwefligen Säure geleitet, so scheiden sich nach und nach kleine, aber gut ausgebildete Krystalle von dunkelrother Farbe ab, wiewohl in nicht sehr reichlicher Menge.

Entfernt man dieselben aus der Flüssigkeit, sättigt die freie Säure der letzteren zum Theil mit kohlensaurem Kali oder Natron und leitet von neuem Gas ein, so bilden sich bald wieder Krystalle und durch Wiederholung dieses Verfahrens kann man sich leicht grössere Mengen der rothen Krystalle verschaffen.

Sättigt man die freie Säure der Flüssigkeit auf einmal möglichst vollständig mit kohlensaurem Natron, so fällt in reichlicher Menge ein schmutzig-gelber Niederschlag, der sich aber nach längerer Zeit, in Berührung mit der noch etwas freie schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit, in einen hellrothen von deutlich krystallinischer Beschaffenheit verwandelt.

Zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd verhält sich die schweflige Säure ähnlich, nur geht die Bildung des rothen Körpers weit schneller vor sich und die Krystalle sind deswegen kleiner und heller von Farbe. Ihr Verhalten zu Reagentien ist gleich denen der andern.

In salpetersaurem Kupferoxyd, selbst in einer sehr verdünnten Lösung, bewirkte die schweflige Säure keinen Niederschlag.

Die rothen Krystalle können mit Wasser ausgewaschen werden ohne sich zu lösen, besitzen weder im feuchten noch trocknen Zustande einen Geruch und verändern ihr Aussehen beim Trocknen nicht.

Mit Salzsäure übergossen lösen sich dieselben mit gelber Farbe unter Entwickelung von schwefliger Säure und beim Zusatz von Wasser scheidet sich (wenn nicht zu viel Salzsäure zugefügt worden) Kupferchlorür ab; in dieser salzsauren Lösung entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag, und Kalilösung bewirkt ein Präcipitat von schmutzig-gelber Farbe.

In sehr verdünnter Salpetersäure lösen sich die Krystalle ohne Gasentwickelung, wiewohl schwierig, zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Barytsolution keinen Niederschlag hervorbringt.

Concentrirte Salpetersäure (Scheidewasser) verändert dieselben, sie lösen sich mit blauer Farbe auf und Barytlösung bewirkt einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag in dieser Lösung.

Schwefelsäure treibt schweflige Säure aus und die Krystalle verändern Form und Farbe.

In Ammoniak lösen sich die Krystalle leicht und sogleich mit intensiv blauer Farbe.

Mit Wasser gekocht wird das Salz, jedoch nur in sehr geringer Menge, verändert; beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich an die Wände des Gefässes ein geringer gelber Anflug und Chlorbarium bringt in derselben einen weissen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag hervor. Entwickelung von schwefliger Säure ist beim Kochen nicht zu bemerken.

Im Wasserbad bei 100° C. getrocknet verloren bei einem Versuch: 2,358 Grm. des lufttrocknen Salzes 0,003 Grm.; in einem zweiten Versuch: 2,878 Grm. 0,004 Grm. Wasser; ein Verlust, der wohl nur hygroscopischem Wasser zugeschrieben werden kann.

Jedoch ist das Salz nicht wasserfrei; wird es in einem Reagensrohr über der Spirituslampe erhitzt, so beschlägt das Rohr reichlich mit Wasser und zugleich entwickelt sich der Geruch nach schwefliger Säure.

Um die Gewichtsmenge der Säure in dem Salze auszumitteln, wurde dasselbe in Chlorwasser gelöst und mit einer Lösung von Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt.

1) 2,355 Grm. Salz gaben 2,847 schwefelsauren Baryt = 0,783 schwefliger Säure; auf 100 Theile des Salzes = 33,26 schwefliger Säure.

2) 1,644 Grm. gaben 1,988 schwefelsauren Baryt = 0,547 schwefliger Säure; auf 100 Th. 33,27 schwefliger Säure.

3) 2,804 Grm. gaben 3,380 schwefelsauren Baryt = 0,929 schwefliger Säure. Auf 100 Th. Salz 33,16 schwefliger Säure.

Mittelzahl für 100 Theile Salz = 33,23 schwefliger Säure.

Zur Bestimmung der Basis wurde das Salz ebenfalls in Chlorwasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt, das Kupferoxyd mit Aetzkalilösung gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, abermals erhitzt und diese Operation so oft wiederholt, bis das Gewicht des Kupferoxyds keine Veränderung mehr ergab.

1) 2,641 Grm. gaben 2,248 Kupferoxyd = 2,036 Kupferoxydul; für 100 Theile Salz 55,91 Kupferoxydul.

2) 1,644 Grm. gaben 1,026 Kupferoxyd = 0,922 Kupferoxydul; für 100 Theile Salz = 56,11 Kupferoxydul.

Mittelzahl für 100 Theile Salz 55,98 Kupferoxydul.

Um den Gehalt des Wassers zu bestimmen, der erst über 100° ausgetrieben werden kann, wurde das lufttrockne Salz mit einem Ueberschuss von Bleiüberoxyd, welches vorher zur möglichst vollständigen Austrocknung so stark erhitzt worden, als es, ohne Zersetzung zu erleiden, ertragen kann, in einem Glasrohr gemengt, bis zum Glühen erhitzt und das Wasser in einem damit in Verbindung gebrachten Chlorcalciumrohr aufgefangen.

1) 2,563 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,270 Wasser; für 100 Theile des Salzes 10,53.

2) 1,782 Grm. gaben 0,193 Wasser; auf 100 Theile Salz 10,83 Wasser.

Mittelzahl für 100 Theile 10,68 Wasser.

Diese Bestimmungsweise des Wassergehaltes ist aber nicht genau, da die Bildung von schwefliger Säure, wenn auch nur *in sehr geringer Menge*, nicht ganz ausgeschlossen werden konnte.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen

$\dot{C}u_2$	55,98
$\ddot{S}$	33,23
$\dot{H}$	10,68
	99,89

Diese procentische Zusammensetzung entspricht keiner der gewöhnlichen Formeln der Salze und scheint sich am meisten des der empirischen Formel

$$3\dot{C}u_2, 4\dot{H} + 4\ddot{S}$$

= 4728,77 zu nähern. Berechnet man aus diesem Aequivalent die procentische Zusammensetzung, so erhält man:

$\dot{C}u_2$	56,55
$\ddot{S}$	33,92
$\dot{H}$	9,73
	100,20

Die Aequivalent-Zahlen sind nach Kopp's chemischen Logarithmen-Tafeln angenommen.

XV.

Ueber den Schwefelstickstoff Gregory's und die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefelvarietät.

Von

J. Fordos und *A. Gélis.*

(Compt. rend. XXXII. p. 380.)

In mehreren Lehrbüchern der Chemie, und namentlich in dem von Graham, findet man unter dem Namen *Schwefelstickstoff von Gregory* eine Verbindung beschrieben, die aus zwölf Aequivalenten Schwefel und einem Aequivalent Stickstoff bestehen soll.

Wir versuchten diesen Körper darzustellen, der von Gregory selbst, als er die Analyse desselben veröffentlichte, als eine noch nicht definitiv festgestellte Verbindung betrachtet wurde. Der erwähnte Chemiker versprach eine bestätigende Arbeit zu

liefern, die aber bis jetzt nicht erschienen ist; die von uns erhaltenen Resultate gestatten aber die Annahme der Existenz dieses Körpers nicht, obgleich wir bei unseren Versuchen genau die von Gregory gegebene Vorschrift befolgten. Wir behandelten Chlorschwefel mit flüssigem Ammoniak und beobachteten dabei alle von Soubeiran beschriebenen Vorsichtsmaassregeln. Wir erhielten einen gelben Körper, der alle dem Schwefelstickstoff Gregory's zugeschriebenen Eigenschaften besass, und namentlich beim Behandeln mit etwas alkalisch gemachtem Alkohol eine amethystrothe Färbung annahm, die jedoch schnell wieder verschwand.

Dieselbe Eigenschaft besitzt auch ein Gemenge von Schwefelstickstoff und Schwefel; es erschien uns wahrscheinlich, dass sie von diesen beiden Körpern herrühre; um ihre Gegenwart in der Masse nachzuweisen, bedienten wir uns des Schwefelkohlenstoffs.

Diese Flüssigkeit löste den grössten Theil der Masse auf. Beim Abdampfen hinterliess diese Lösung zahlreiche octaedrische Schwefelkrystalle, die durch eine kleine Menge gewöhnlichen Schwefelstickstoffs verunreinigt waren; in einzelnen Fällen waren diese Krystalle mit Spuren eines in Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslichen goldgelben Körpers gemengt, welcher von uns für ein Gemenge von Schwefelchlorid und Schwefelkohlenstoff erkannt wurde.

Wenn dieser Fall eintrat, bedurfte es eines mehrmaligen Ausziehens des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff, und die Eigenschaft, mit Kali versetzten Alkohol amethystroth zu färben, behielt der Rückstand lange Zeit bei. Denn die in Rede stehende Verbindung zeigte diese Eigenschaft eben so wie ein Gemenge von Schwefel mit Schwefelstickstoff.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand wurde getrocknet, darauf gepulvert und sodann mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, um eine kleine Menge von Salmiak zu entziehen. Nach dieser unerlässlichen Reinigung suchten wir durch die Analyse die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen.

Zuerst fanden wir, dass dieselbe keinen Stickstoff enthält.

Darauf wiesen wir nach, dass in derselben kein Wasser, Wasserstoff und Chlor enthalten war.

Es entstand in uns nun die Vermuthung, dass der fragliche Körper eine Sauerstoffverbindung des Schwefels sein könnte; wir behandelten deshalb eine gewisse Menge der Substanz mit rauchender Salpetersäure, um den Schwefel zu bestimmen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts zeigte uns aber, dass die Substanz gänzlich aus Schwefel bestand.

Wir haben schon angeführt, dass dieser Körper in Schwefelkohlenstoff unlöslich sei; es ist derselbe daher nicht gewöhnlicher Schwefel, sondern eine Modification des Schwefels, die mit dem amorphen Phosphor Schrötter's verglichen werden kann.

Ch. Deville hat schon unter anderen wichtigen Beobachtungen, den Schwefel betreffend, des wichtigen Factums erwähnt, dass schnell abgekühlter Schwefel, wie Schwefelblumen und der plastische Schwefel beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff einen Rückstand hinterlässt, der 0,11—0,35 von dem ursprünglichen Gewichte beträgt.

Es ist augenscheinlich, dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, der von uns bei den Versuchen der Darstellung des Gregory'schen Schwefelstickstoffs erhalten wurde, nichts anderes als diejenige Schwefelart war, die Deville in den Schwefelblumen und in dem plastischen Schwefel fand.

Deville schreibt aber diese Modification des Schwefels einem schnellen Abkühlen zu und vergleicht die Umwandlung gewissermaassen mit einer Härtung (*phenomène de trempe*). Diese Erklärung, die jedenfalls für die Umstände, der von diesem Chemiker beobachteten Erscheinungen passt, lässt sich aber nicht auf unseren Fall anwenden, wobei die Wärme in keinerlei Weise sich betheiligte.

Diese Bildung einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification des Schwefels auf nassem Wege veranlasste uns zu Versuchen, ob dieser Schwefel nicht auch unter anderen Umständen erhalten werden könnte, und wir fanden bald, dass derselbe sich in grosser Menge in dem Niederschlage findet, der durch Wasser in den Chlorschwefelverbindungen erzeugt wird. Aus diesem Resultate geht hervor, dass bei dem Versuche Gregory's das Ammoniak nur zur Entstehung verschiedener Producte Veranlas-

sung giebt, die sich mit dem Schwefel mischen und seine Eigenschaften verändern.

Wir fanden ferner den modificirten Schwefel in dem Absatze, der durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf gelöste unterschwefligsaure Salze entsteht.

Gleichfalls und in grösserer Menge findet man denselben in dem Niederschlage, der durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser entstebt.

Derjenige Schwefel, der durch Zersetzen der Polysulfurete durch Säuren entsteht, enthält nur Spuren davon.

Der krystallisirte natürliche Schwefel, derjenige ferner, der sich aus Schwefelquellen und Abtrittsgruben absetzt, und durch langsame Oxydation von gelöstem Schwefelwasserstoff entsteht, sind im Gegentheil in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich.

Wenn bisher die Bildung verschiedener allotropischer Zustände des Schwefels nachgewiesen wurde, so waren dieselben stets durch die Einwirkung der Wärme erhalten worden. Niemand hat vor uns angegeben, dass eine dieser Modificationen des Schwefels *in Wasser* sich bilden könne. Im Laufe früherer Untersuchungen, als wir uns mit der Darstellung des Salzes von Langlois beschäftigten, erhielten wir zu wiederholten Malen in siedendem Wasser Absätze von rothem Schwefel, die wir nun von Neuem untersuchen werden, ob sie derjenigen rothen Modification ähnlich sind, die man durch die Einwirkung der Wärme erhält.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel ist eben so nicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Er kann lange Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne seine Unlöslichkeit zu verlieren.

Wenn man denselben in einem Oelbade in einem Glase bei 110° schmilzt, in welchem man auch ein Stück gewöhnlichen Schwefels angebracht hat, so schmilzt der letzte früher als der modificirte; erhält man aber die Temperatur zwischen 110—120°, so schmilzt der letztere und ist alsdann nur noch gewöhnlicher Schwefel, der sich in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löst.

Wir haben uns vorgenommen, eine vergleichende Untersuchung beider *Schwefelmodificationen* anzustellen und haupt-

sächlich zu untersuchen, ob es nicht möglich ist, diese Modification des Schwefels in den Verbindungen, welche dieselb eingehen kann, zu verfolgen, und welchen Einfluss sie auf die Constitution der Säuren der Thionreihe ausüben kann.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung des Rohzuckers.

Von

Eugen Péligot.

(Compt. rend. XXXII. p. 421.)

Der aus dem Zuckerrohr oder der Runkelrübe gewonnene Zucker enthält eine gewisse Menge Stoffe, die mit ihm zugleich in der Pflanze vorkommen oder dem zuckerhaltigen Safte zugesetzt werden, um seine Abscheidung in krystallinischer Gestalt zu befördern. Der Handelswerth des Rohzuckers richtet sich nach der Menge und der Natur dieser fremden Substanzen, und der Zoll, mit dem man diese Waare belegt, sollte so viel als möglich diesem Werthe proportional sein. Es ist demnach von Wichtigkeit, durch genaue Untersuchungen die Zusammensetzung des französischen Rohzuckers zu bestimmen, der gegenwärtig den französischen Markt versorgt. Günstige Umstände gestatteten mir, diese Untersuchungen vorzunehmen; ich war nämlich Mitglied einer Commission, die vor sechs Monaten von dem damaligen Minister des Ackerbaus und des Handels niedergesetzt worden war, um den Gehalt der Rohstoffe an Zucker zu bestimmen. Es standen zahlreiche und authentische Proben von exotischem und inländischem Zucker zu meiner Verfügung; ich analysirte ferner seit einem Jahre eine grosse Anzahl von Zukkerproben aus den Raffinerien von Paris.

Die fremden Substanzen, die in dem Rohzucker vorkommen, sind verschiedener Natur. Wasser, Farbstoffe, eiweissartige und gummöse Substanzen, organische Ueberreste, Sand oder Erde, lösliche Mineralsalze, Essigsäure und andere Säuren, die von einer theilweisen Gährung des ausländischen Zuckers herrühren, welcher letztere stets eine saure Reaction zeigt; zuckersaurer

k oder zuckersaures Kali, die sich fast immer in dem inlän-
chen Zucker finden, welcher daher alkalisch reagirt; und
llich nicht krystallisirbarer Zucker, der übrigens in dem Roh-
ker nur in sehr kleiner Menge enthalten ist. Diess alles
d Substanzen, die in dem Rohzucker vorkommen und wäh-
id des Raffinirens verschwinden müssen. Unter diesen Sub-
nzen üben die einen auf die Reinigung keinen nachtheiligen
ifluss aus; das Wasser, die organischen Ueberreste und der
nd vermindern nur durch ihre Gegenwart die Menge des vor-
ndenen Zuckers, während die fremden löslichen Substanzen,
mentlich die Mineralsalze, die Ausbeute an Raffinade verrin-
rn, indem sie einen Theil des krystallisirbaren Zuckers in
lasse umwandeln. Die Menge der letzteren ist folglich pro-
rtional der Quantität der fremden löslichen Substanzen, die
h in dem Rohzucker finden.

Die Analyse eines Rohzuckers in der Absicht angestellt,
inen Handelswerth zu bestimmen, ist keineswegs so einfach,
s es auf dem ersten Anblick scheinen mag. Die Ausbeute von
ffinirtem Zucker steht nicht in genauem Verhältniss zu der
enge des wirklichen darin enthaltenen Zuckers, und die Be-
immung dieser letzteren Quantität ist allein nicht ausreichend,
n den Handelswerth festzustellen. Obgleich ich die Wichtig-
it dieser Bestimmung nicht leugne, glaube ich doch, dass die
hnelle Bestimmung der Ausbeute nach Payen's Methode,
rner die physikalischen Eigenschaften wie die Nüance, das
ehr oder minder trockene Korn, der mehr oder minder reine
ıckergeschmack, die bis jetzt zu mercantilischen Zwecken und
r Bestimmung des Zolles benutzt wurden, mindestens eben so
auchbare Indicien gaben, als diejenigen sind, welche die al-
inige Bestimmung des reinen Zuckers darbieten.

Das von mir befolgte Verfahren zur Bestimmung der Zu-
mmensetzung des Rohzuckers ist einfach und leicht ausführbar.
urch Trocknen von 10 Grm. Zucker in einem Luftbade bei
10° erfährt man die Menge des darin enthaltenen Wassers;
e unlöslichen Substanzen, wie der Sand, die Erde, Bagasseab-
lle werden bestimmt, indem man die Zuckerlösung, welche
iese Substanzen suspendirt enthält, durch ein tarirtes Filter
iesst. Diese Substanzen kommen nur in den exotischen Zucker-
rten in etwas beträchtlicher Menge vor; ich habe jedoch einige

inländische Rohzuckersorten gefunden, deren wässerige Lösung durch das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk getrübt war. Letzteres Salz rührt ohne Zweifel von der Zersetzung her, die der Zuckerkalk durch die Kohlensäure der Atmosphäre erleidet.

Die färbenden, eiweissähnlichen und gummösen Substanzen werden durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, welches letztere aber nicht überschüssig zersetzt werden darf. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem tarirten Filter gesammelt. Nach dem Trocknen und Wägen wird derselbe verbrannt, um die Menge der darin enthaltenen organischen Substanzen zu bestimmen.

Die Bestimmung der Mineralsalze, welche sehr wichtig ist, wird durch Verbrennen von 5—10 Grm. Zucker in einer Muffel ausgeführt. Die Einätherung muss anfänglich bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, um das Schmelzen des Zuckers zu vermeiden. Nachdem sie fast vollständig beendigt ist, muss man stärker erhitzen, hauptsächlich aber bei der Asche aus inländischem Zucker, die sehr alkalisch und schmelzbar ist und nicht weiss erhalten werden kann, wenn sie nicht eine Zeit lang im Schmelzen erhalten wurde.

Der Zucker kann endlich vermittelst des Clerget'schen Saccharimeters bestimmt werden; die Angaben, die ich durch dieses Instrument erhielt, schienen mir aber im Allgemeinen nicht genauer zu sein als diejenigen, die man bei der Bestimmung des Zuckers durch Differenz erhält, vorausgesetzt, dass alle im Vorstehenden erwähnten Substanzen direct bestimmt worden sind.

In den nachstehenden Analysen, die sich auf Zuckerproben aus den Pariser Raffinerien beziehen, wurde das Wasser und die Mineralsalze bei jeder Probe bestimmt; die unlöslichen Substanzen in den ausländischen Zuckerarten, eben so wie die färbenden und gummiartigen Stoffe, die stets in sehr kleiner Menge vorhanden sind, wurden in vielen Proben bestimmt, und das Mittel dieser Bestimmungen bei einer jeden der analysirten Zuckersorten benutzt, so dass in der That das von mir befolgte Verfahren, nach welchem schnell der wirkliche Werth eines Rohzuckers bestimmt werden kann, darin besteht, nur das Wasser und die Mineralsalze zu bestimmen und die anderen Elemente nach auf frühere Versuche basirten Bestimmungen abzuleiten. Die Ausführung dieses Verfahrens erfordert nur drei Wägungen, wenn die Einäscherung des Zuckers nach dem Trocknen und Wägen desselben geschah.

Folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung einer Anzahl von Zuckerproben.

Substanzen.	Inländischer Zucker.								Ausländischer Zucker.			
									Portorico	Réunion	Antillen	Antillen
Wasser	5,3	3,3	4,0	1,7	2,4	4,5	4,5	4,7	4,4	3,0	6,4	5,5
Mineralsalze	1,8	1,4	1,8	0,8	1,0	1,7	2,0	0,8	0,6	0,9	1,0	1,3
Färbende, gummiähnliche Substanzen u. s. w.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Unlösliche Substanzen	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,0	1,0	1,0
Zucker	91,9	94,3	93,2	96,5	95,6	92,8	92,5	93,5	94,6	94,6	90,1	90,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Diese Analysen beziehen sich auf Proben von Zucker, die in dem Handel je nach ihrer Qualität mit verschiedenen Namen bezeichnet werden.

Derjenige Rohzucker, der sich auf dem Pariser Markte [am] häufigsten findet, am meisten in den Gewerben benutzt wird [und] der Kategorie angehört, die man „*bonne quatrième*“ nennt, [hat] nach meinen Analysen folgende Zusammensetzung:

	Inländischer Zucker.	Ausländischer Zucker.
Wasser	3,5	4,5
Mineralsalze	1,5	1,0
Organ. färbende u. gummiähnliche Substanzen	1,0	1,5
Unlösliche Substanzen	—	1,0
Zucker	94,0	92,0
	100,0	100,0

Um die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher die [in] dem Rohzucker enthaltenen Wassermengen variiren können, be[-] stimmte ich die Menge des Wassers in einer jeden der Prob[en,] die als Material für die Arbeiten der erwähnten Commission [ein-] geschickt worden waren. Diese Proben waren sorgfältig [in] Gläser eingeschlossen, so dass jede spätere Veränderung des [hy-] groscopischen Zustandes verhindert war. Aus den Zahlen, [die] ich bei der Untersuchung von zweiundsiebenzig Proben ausl[än-] dischen Zuckers und vierzig Proben inländischen Zuckers [er-] hielt, geht hervor, dass die in den ersteren enthaltene Wasse[r-] menge zwischen 0,8 und 6,4 variirt und im Mittel 3,87 p. [C.] beträgt; bei den einheimischen Zuckerarten liegt sie zwisch[en] 0,9 und 5,5; das Mittel bei derselben beträgt 2,6 p. C. De[r] Zustand der Trockenheit eines Zuckers giebt übrigens ein ziem[-] lich genaues Bild seiner Qualität; die feuchtesten Zucker sin[d] gewöhnlich am meisten gefärbt und am meisten verändert.

Der Rübenzucker enthält bei gleichem Handelswerth 2 p. C[.] Zucker mehr als der ausländische. Der grössere Werth der Ne[-] benproducte und der Melasse, welche bei der Raffination de[s] indischen Zuckers abfallen, erklärt die Gleichheit des Preise[s] zweier Producte von ungleichem Zuckergehalt.

Die in den Rohzuckersorten enthaltenen Mineralsalze übe[n] ohne Zweifel einen Einfluss auf die Ausbeute an Raffinade aus: es lässt sich annehmen, dass jedes Tausendstel dieser Salze di[e] Krystallisation von 4—5 Tausendsteln verhindert, d. h. unge[-] fähr 0,5 p. C. Zucker in Melasse verwandelt. Es muss dahe[r] für den Raffineur von Interesse sein, die Quantität der in de[n] Zuckersorten enthaltenen Mineralsalze zu kennen, um daraus den

Einkaufspreis bestimmen zu können. Ein Zucker, der z. B. 1 p. C. lösliche Salze und 94 p. C. wirklichen Zucker enthält, kann vortheilhafter behandelt werden, als eine Zuckersorte, die anscheinend reicher ist und 97 p. C. Zucker und 2 p. C. Salze enthält.

Diese Betrachtungen beziehen sich besonders auf den inländischen Zucker, der oft bedeutende Mengen von Mineralsalzen enthält; sie sind bei dem Gesetzentwurf für den Zuckerzoll nicht berücksichtigt worden und sind geeignet, sich diesem Entwurf entgegenzustellen, denn die Zucker-Melassen würden nach dem Vorschlag des Gouvernements nach der Quantität Zucker bestimmt werden, die in der That in dem Rohzucker enthalten sei, ohne dass zugleich ihr Handelswerth, oder was dasselbe sagen will, ihre Ausbeute an Raffinade berücksichtigt würde. Nimmt man selbst an, dass die Saccharimetrie hinreichend vorgeschritten sei, um die Steuerfrage auf diese Weise zu lösen (was indess meiner Ansicht nach sehr zu bestreiten ist, da die Versuche im Mittel, nur bis zu 3 p. C. ungefähr den Gehalt an Zucker in dem Rohzucker angeben), so bleibt noch übrig nachzuweisen, dass ein Kilogramm Melasse, die 50 p. C. Zucker enthält, weder für den Consumenten, noch für den Fiscus einen Werth haben könne, der dem 500 Gr. weissen Zuckers gleich käme.

XVII.

Ueber eine neue Classe von Aethern.

Von

Gustav Chancel.

(Compt. rend. XXXII. p. 587.)

In einer frühern Mittheilung*) lehrte ich ein Verfahren kennen, nach welchem verschiedene ätherartige Verbindungen, die bis jetzt in der Chemie noch nicht erhalten worden waren, dargestellt werden konnten. Das erwähnte Verfahren bestand in der doppelten Zersetzung der ätherschwefelsauren Salze und anderer Salze der Aethersäuren unter Mitwirkung der Wärme.

*) *Compt. rend. XXXI. p. 521.*

Da die Salze der Aethersäuren mit den
wie mit der Schwefelsäure, Kohlensäure,
säure u. s. w. dargestellt werden, so hoff
genannten Säuren wirkliche Doppeläther zu
Erwartungen sind nicht getäuscht worden.
pelsalze, bestehend aus Oxalsäure, Kohlens
säure und Aethyl und Methyl, Aethyl un
Amyl.

Ich will in Kürze die hauptsächlichst
Körper und ihre Darstellungsweise angeben.

Oxalsaures Methyl-Aethyloxyd wird
eines Gemenges aus gleichen Theilen wass
sauren und holzätherschwefelsauren Kalis d
scheint als farblose Flüssigkeit, deren Eige
denen des oxalsauren Methyloxydes und des
oxydes liegen, so z. B. der Siedepunkt, d
Siedendes Wasser löst es auf und zersetzt
Alkohol und Holzgeist. Ammoniak zersetzt
unter Bildung von Oxamid. Die Analyse diese
zu der Formel:

$$C_{10}H_8O_8 = 2C_2O_3, C_4H_5O, C_2H_3O$$

Oxalsaures Aethyl-Amyloxyd wird auf
durch Zersetzen des ätheroxalsauren und des fu
sauren Kalis dargestellt.

Oxalsaures Methyl-Amyloxyd wird du
eines Gemenges von fuseläthersaurem Kali mit hol
saurem Kali erhalten.

Kohlensaures Aethyl-Methyloxyd bildet sich
analoge Reaction, wenn man ein Gemenge von car
Kali mit holzätherschwefelsaurem Kali bei gelinder
stillirt. Man erhält eine helle, farblose Flüssigkeit, we
Eigenschaften des gewöhnlichen Kohlensäureäthers ze
demselben aber durch grössere Dichte und durch
Siedepunkt unterscheidet.

...ämliche Verfahren lässt sich zur Darstellu
...thers anwenden, welcher bis jetzt bekanntlic
...ng des Kaliums auf Oxaläther erhalten wird.
...ohlensäureäther durch Destillation eines Geme

carboweinsaurem und ätherschwefelsaurem Kali dar. Mein Verfahren lässt sich demnach zur directen Aetherification der Kohlensäure anwenden.

Endlich habe ich die Doppeläther der Sulfokohlensäure erhalten.

Sulfokohlensaures Aethyl-Methyloxyd wird leicht durch Destillation eines Gemenges von xanthogensaurem Kali mit wasserfreiem holzätherschwefelsauren Kali erhalten. Es erscheint als klare, gelbliche Flüssigkeit, die zuckerartig schmeckt, stark und ätherisch aber nicht angenehm riecht und nach folgender Formel zusammengesetzt ist

$$C_8H_8O_2S_4 = 2CS_2, C_4H_5O, C_2H_3O.$$

Es ist aus Cahours's interessanten Beobachtungen bekannt, dass der Kohlensäureäther sich in Urethan und Alkohol umwandelt, wenn man ihn mit Ammoniak zusammenbringt.

Das sulfokohlensaure Aethyl-Methyloxyd erleidet eine ähnliche Metamorphose und giebt anstatt zur Bildung von gewöhnlichem Urethan zur Bildung von Schwefelurethan, anstatt zur Bildung von Alkohol, zur Bildung von Methylmercaptan Veranlassung.

Das so erhaltene *Schwefelurethan* erscheint in schönen, farblosen Prismen, die bei 36° schmelzen, in Wasser, hauptsächlich aber in Alkohol und Aether löslich sind. Seine Zusammensetzung wird durch die des Urethans ausgedrückt, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt worden ist. Es besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des *Xanthogenamides*, das von Debus beschrieben und auf eine ganz verschiedene Weise dargestellt worden ist.

Diese merkwürdige Einwirkung des Ammoniaks auf das sulfokohlensaure Aethyl-Methyloxyd hebt den Parallelismus, der zwischen den Kohlensäureäthern und Sulfokohlensäureäthern, und zwischen den Alkoholen und den Mercopharen existirt, deutlich hervor.

Schliesslich gebe ich eine synoptische Tabelle der verschiedenen Verbindungen, die sich in meinen beiden Mittheilungen beschrieben finden:

($Me = CH_3$; $Et = C_2H_5$; $Ay = C_5H_{11}$*)

Wasser 2 Volumen.	Alkohol 2 Volumen.		Aether 2 Volumen.	
Wasser OHH	Holzgeist	OHMe	Methyläther	OMeMe
	Alkohol	OHEt	Aethylmethyläther	OMeEt
	Fuselöl	OHAy	Aethyläther	OEtEt
			Amyl-Methyläther	OMeAy
			Amyl-Aethyläther	OEtAy
			Amyläther	OAyAy

Nimmt man diese Tabelle als Ausgangspunkt, so brauch[t] man nur einer jeden dieser Formeln zuzusetzen:

$C O_2$ um die entsprechende Kohlensäureverbindung zu erhalten
$C S_2$ „ „ „ Sulfokohlensäureverbdg. „ „
C_2O_3 „ „ „ Oxalsäureverbindung „ „

XVIII.

Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Acad. März.)

Das Wasser wirkt bei chemischen Processen besonders durch seine chemische Masse; es spielt dann bald die Rolle einer Säure, bald die einer Base, und kann Säuren und Oxyde aus ihren Verbindungen austreiben.

Selbst Verbindungen, in welchen die Bestandtheile mit starker Verwandtschaft verbunden sind, wie namentlich viele in der Natur vorkommende Silicate, wie Feldspath, können, freilich in langen Zeiträumen, durch Wasser zerlegt werden. Es ist schwer und in den meisten Fällen unmöglich, diese Processe, welche in der Natur in einem sehr grossen Maassstabe stattfinden, in den Laboratorien nachzuahmen, weil wir sie nicht so zu beschleunigen im Stande sind, dass wir ein Resultat abwarten können.

---

*) In dieser Tabelle ist die Bezeichnungsweise nach Laurent und Gerhardt (vergl. d. Journ. XLVI. p. 353) beibehalten worden.

Wenn eine sehr starke Säure mit einer starken Base zu
m neutralen Salze verbunden ist, wie z. B. im neutralen
vefelsauren Kali oder Natron, und die Verbindung in Wasser
elöst wird, so bleibt dieselbe in der Auflösung zwar unzer-
t, wie gross auch die Menge des Wassers sein mag, die
zur Auflösung hinzufügt, obgleich das Wasser sowohl gegen
Schwefelsäure als auch gegen das Alkali eine nicht unbedeu-
de Verwandtschaft äussert. Es können sich aber in diesem
le die Verwandtschaften, die das Wasser, als Base betrachtet,
Schwefelsäure, und die es als Säure zum Alkali äussert,
gestalt das Gleichgewicht halten, dass dadurch die zersetzende
rkung des Wassers ganz gehemmt wird. Es ist aber auch
glich, dass wenn die chemische Masse des Wassers ganz
sserordentlich vermehrt würde, eine äusserst verdünnte Auf-
ung des schwefelsauren Alkalis vielleicht sich etwas anders
halten würde, als eine concentrirte. Denn wenn die Ver-
ndtschaften des Wassers zur Schwefelsäure und zum Alkali
h beinahe, aber nicht ganz vollkommen das Gleichgewicht
lten sollten, so könnte diess bei einer concentrirten Auflösung
it weniger nachgewiesen werden, als bei einer sehr verdünn-
, in welcher die grosse Menge des Wassers den einen oder
n andern Bestandtheil des Salzes vorzugsweise aufnehmen
nnte.

Man kann ein solches Verhalten des Wassers daher besser
bachten, wenn man nicht die neutralen, sondern die sauren
rbindungen des schwefelsauren Kalis sowohl, als auch die des
hwefelsauren Natrons hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser
nauer untersucht.

In diesen ist ein Theil der Schwefelsäure durch geringere
rwandtschaft mit dem Alkali verbunden, als der andere. Was-
r kann daher, wenn es in hinreichender Menge angewandt
rd, mehr oder weniger Säure dem Salze entziehen, und es
lich in die neutrale Verbindung umwandeln.

Das zur Untersuchung angewandte zwiefach-schwefelsaure
i war $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$. Es enthielt noch etwas mehr Wasser, weil
r geschmolzene Kuchen des Salzes lange der Luft ausgesetzt
wesen war.

Wurde dieses Salz mit einer so grossen Menge von Wasser
rgossen, und damit gekocht, dass ein Theil desselben noch

ungelöst blieb, so erstarrte die filtrirte Auflösung nach dem
kalten vollständig zu einer weissen, scheinbar unkrystallini
Masse, die dem äussern Ansehn nach viele Aehnlichkeit mit
erkalteten Talge hatte. Sie enthielt aber eine grosse Menge
eingeschlossener saurer Mutterlauge, die abfloss, wenn man
Salz zwischen Fliesspapier zu pressen anfing. Es wurde
lange mit erneutem Fliesspapier gepresst, bis dieses nicht
davon benetzt wurde. Dadurch verwandelte es sich in ein gr
krystallinisches Pulver, das die Zusammensetzung $(\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S})$
$2\dot{H}$ hatte. — Durch die Behandlung mit einer so geringen Me
von heissem Wasser, dass durch dieselbe die ganze Masse
Salzes aufgelöst werden konnte, wurde also dem zwiefach-sch
felsauren Kali noch keine Schwefelsäure entzogen; es nahm
durch nur mehr Wasser auf.

Wurde das Salz vollständig in heissem Wasser gelöst,
die Auflösung so lange abgedampft, bis sich nach dem Erka
krystallinische Krusten, aber nur in geringer Menge, ausgesch
den hatten, so entstand dadurch ein Salz von der Zusamm
setzung $3\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}_2\dddot{S}$. Die von diesem Salze getrennte Mutt
lauge gab durch ferneres Abdampfen noch eine grosse Me
Salz von derselben Zusammensetzung, so dass dasselbe
einer gewissen Beständigkeit zu sein scheint.

Wurde dieses Salz aber, nach der Trennung von der Mu
terlauge, für sich wiederum vollständig in Wasser aufgelöst,
die Auflösung zur Krystallisation abgedampft, so schossen
derselben Krystalle des neutralen schwefelsauren Kalis an.

Man sieht also, dass durch die Einwirkung des Wass
dem zwiefach-schwefelsauren Kali nach und nach Schwefelsä
entzogen wird, und es endlich in ein neutrales Salz verwand
werden kann. Das was auf die beschriebene Weise allmähli
erfolgt ist, kann mit einem Male erfolgen, wenn man die chem
sche Masse des Wassers sehr vermehrt, und das zwiefach-schw
felsaure Salz sogleich mit einer sehr grossen Menge Wasser be
handelt. In einer sehr verdünnten Auflösung des sauren Salz
kann man daher neutrales Salz neben freier Schwefelsäure an
nehmen. Concentrirt man aber eine solche Verbindung durch
Abdampfen, so würde wieder das saure Salz entstehen. Es is
daher besser, die überschüssige Schwefelsäure auf die beschrie

ne Weise nach und nach zu entfernen, wenn man das saure
z in das neutrale verwandeln will.

Bei der Zersetzung des zwiefach-schwefelsauren Kalis vermittelst des Wassers bilden sich durch den Einfluss verschiedener Mengen desselben zwischen dem sauren und dem neutralen Salze ausser der eben angeführten noch mehrere Zwischenstufen. Solche haben Mitscherlich von der Zusammensetzung $\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$, und Phillips, Jacquelin und Heumann von der Zusammensetzung $2\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ dargestellt. Letzteres Salz ist das anderthalbfach-schwefelsaure Kali.

In dem zwiefach-schwefelsauren Natron ist das zweite Atom der Schwefelsäure mit geringerer Verwandtschaft gebunden, als im zwiefach-schwefelsauren Kali; es kann ihm daher dieses leichter vollständig durch Wasser entzogen werden, und es scheint nur eine Zwischenstufe zwischen ihm und dem neutralen Salze zu existiren. Das zwiefach-schwefelsaure Natron hat im krystallisirten Zustande die Zusammensetzung $\dot{N}a\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}+2\dot{H}$; die Zwischenstufe, welche in grossen, oft mehr als Zoll langen Krystallen anschiesst, aber hat die Zusammensetzung $3\dot{N}a\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}+2\dot{H}$.

Aehnlich wie in diesen Fällen verhält sich das Wasser gegen solche Salze, die man sich aus zwei oder mehreren einfachen Salzen zusammengesetzt denken kann, also gegen die sogenannten Doppelsalze. Manche von ihnen können schon durch Auflösung in Wasser und Umkrystallisation von einander getrennt werden; bei manchen, wenn sie aus einem schwer- oder unlöslichen und einem leichtlöslichen Salze bestehen, bleibt ersteres bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, wie z. B. beim Glauberit. In andern Doppelsalzen dieser Art hingegen, wie in dem Gay-Lussit und in dem kohlensauren Natron-Zinkoxyd, sind die beiden Salze mit grösserer Verwandtschaft mit einander verbunden, denn erst nach dem Glühen, wodurch der Gehalt an Krystallwasser verjagt wird, wird im Gay-Lussit die Verwandtschaft der kohlensauren Kalkerde zum kohlensauren Natron so vermindert, dass dann Wasser das letztere Salz löst und das erstere ungelöst zurücklässt.

Eins der merkwürdigsten Doppelsalze in dieser Hinsicht ist der Polyhalit, der aus drei einfachen Salzen entsteht, von denen

bei der Behandlung mit wenig Wasser die schwefelsaure erde ungelöst zurückbleibt, während schwefelsaure M schwefelsaures Kali sich auflösen.

Das Doppelsalz von den leicht in grossen Meng baren, welches der Zersetzung durch Wasser am mei steht, ist der Alaun. Man kann ihn oft auflösen und lisiren, ohne die mindeste Zersetzung bei ihm bemerk nen, obgleich die einfachen Salze, aus denen es b verschiedener Löslichkeit im Wasser sind. Dass e Einwirkung einer grossen Menge des Wassers nicht steht, beweisen die interessanten Versuche von Gra es in der That gelungen ist, den Alaun vermittelst zerlegen. Bei diesen Versuchen ist es offenbar di Masse des Wassers, durch welche die Zerlegung b Denn eine kleine Menge der Auflösung des Salzes und nach durch Diffundirung mit grossen Massen in Berührung, wodurch am besten die Zerlegung b den kann.

XIX.

Eine neue Bildungsweise des K säureäthers.

Von

A. Wurtz.

(Compt. rend. XXXII, p. 595.)

Es ist bekannt, dass Ettling den Kohlensäureä Weise darstellte, dass er Kalium auf oxalsaures Aeth wirken liess. Bis jetzt ist, so viel mir bekannt ist, k Methode zur Darstellung dieser Verbindung angegeb welche nicht nach der Methode, nach welcher man die zusammengesetzten Aether erhält, dargestellt w

Als ich vor einigen Jahren die Einwirkung des auf den Alkohol studirte*), bemerkte ich das Au *Urethan* und zu gleicher Zeit die Bildung einer

*) D. Journ. XXXVIII. p. 228.

chen Menge von Salmiak. Die Bildung des letzteren unter Umständen beweist eine vollständige Zersetzung der Ele- des Chlorcyans C_2NCl durch die Moleküle des Wassers kohol C_4H_5O,HO, oder des Wassers, das man dem Ge- zusetzt. Zu gleicher Zeit, als der Wasserstoff dieses rs auf den Stickstoff und auf das Chlorcyan einwirkt, be- igt sich der Sauerstoff des Kohlenstoffs und giebt zur Bil- von zwei Aequivalenten Kohlensäure Veranlassung. Man ift sehr wohl, dass diese Kohlensäure im status nascens, sie mit den Molekülen von Aethyloxyd, das durch die Ent- rung des Alkohols entstanden ist, zusammenkommt, sich lenselben zu Kohlensäureäther verbinden kann. Ich fand r That, dass sich unter diesen Umständen eine gewisse e Kohlensäureäther bilde. Um letzteren zu isoliren, genügt lie von der Einwirkung des Chlorcyans auf den verdünnten ol herrührende Flüssigkeit mit Wasser zu mischen. So- scheidet sich eine ölartige Schicht ab, die leichter als er ist, und den Kohlensäureäther enthält. Wenn man diese sche Flüssigkeit der Destillation unterwirft, so steigert sich Siedepunkt nach und nach von 80—125°. Wenn man das, über 120° übergeht, für sich auffängt, so lässt sich leicht veisen, dass die erhaltene Flüssigkeit Kohlensäureäther ist. eruch, der Siedepunkt von 126° und die Zusammensetzung Körpers zeigen die Identität mit dem Kohlensäureäther. nalyse gab folgende Resultate:

I. 0,363 Grm. Substanz gaben 0,675 Grm. Kohlensäure 0,272 Grm. Wasser.

II. 0,4035 Grm. Substanz gaben 0,750 Grm. Kohlensäure 0,315 Grm. Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	50,70	50,68	C_{10}	60	50,81
Wasserstoff	8,31	8,66	H_{10}	10	8,47
Sauerstoff	—	—	O_6	48	40,72
				118	100,00

Die Einwirkung des Chlorcyans auf den Alkohol lässt sich h folgende Formeln ausdrücken;

$$1)\ \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Urethan.}} + ClH$$

Die Chlorwasserstoffsäure kann auf einen andern Theil Alkohol einwirken und zur Bildung einer gewissen Menge von Chloräthyl Veranlassung geben.

2) $C_2NCl + 2C_4H_6O_2 + 2HO = \underbrace{C_{10}H_{10}O_6}_{\text{Kohlensäureäther.}} + NH_4Cl$

XX.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Holzgeist.

Von

Echevarria aus Madrid.

(*Compt. rend. XXXII. p. 597.*)

Wenn man einen Strom von Chlorcyan in Holzgeist leitet, zu welchem man etwas Wasser gesetzt hat, so tritt keine Reaction ein, so lange die Flüssigkeit nicht gesättigt ist. Hat man aber den Sättigungspunct erreicht, so findet eine ausserordentlich lebhafte Reaction statt, die Flüssigkeit geräth ins Sieden, sie trübt sich und bildet einen Absatz von Salmiak.

Nachdem ich dieses Salz durch Abfiltriren geschieden hatte, destillirte ich die filtrirte Flüssigkeit, um den grössten Theil des Holzgeistes und andere flüchtige Producte abzuscheiden. Während der Destillation schied sich eine neue Menge von Salmiak ab, die durch Filtriren getrennt wurde. Die Destillation der Flüssigkeit wurde darauf fortgesetzt, wobei der Siedepunct immer höher und höher stieg. Als derselbe die Temperatur von 140° erreicht hatte, wurde die Vorlage gewechselt, und die Destillation fortgesetzt, bis die Temperatur der in der Retorte zurückbleibenden schwarzen und dicken Flüssigkeit bis auf 180—190° gestiegen war.

Was jenseits dieses Punctes übergeht, ist stark gefärbt.

Bis zum andern Tag hatten sich aus der überdestillirten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge vollkommen durchsichtiger Krystalle ausgeschieden, die durch Pressen zwischen Filtrirpapier erhalten werden konnten.

Diese Krystalle sind *Urethylan*, welcher Körper zuerst von Dumas durch die Einwirkung von Ammoniak auf Methyloxydoxychlorkohlensäure (chloroxalsaures Methylen) erhalten worden war. Die Urethylankrystalle bilden rhombische Tafeln, die an der Luft nicht zerfliessen, bei 52—55° schmelzen, und im vollkommen trocknen Zustande bei 52° erstarren. Die geringste Menge von Feuchtigkeit erniedrigt den Erstarrungspunct auf 50°. Die geschmolzene Flüssigkeit geräth ins Sieden und verflüchtigt sich ohne Zersetzung bei 177°. Die Dichte des Urethylandampfes ist 2,62. Diese Zahl entspricht 4 Volumen.

Das Urethylan löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, schwieriger noch in Aether.

100 Th. Wasser lösen bei 11° 217 Th. Urethylan, während 100 Th. Alkohol bis 15° nur 73 Th. auflösen.

Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, zersetzt das Urethylan beim Erhitzen in Kohlensäure, Holzgeist und schwefelsaures Ammoniak:

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Urethylan.}} + SHO_4 + 2HO = NH_4O, SO_3 + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist.}} + 2CO_2$$

Ist die Schwefelsäure noch concentrirter, so wirkt sie auf den Holzgeist ein, die Flüssigkeit schwärzt sich und es entweichen schweflige Säure und brennbare Gase.

Kali zersetzt das Urethylan in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, welche letztere mit dem Alkali verbunden zurückbleibt.

XXI.

Ueber die Constitution des Urethylans und Urethans.

Von

Dr. ***Rudolf Wagner.***

Das *Urethylan* $C_4H_5NO_4$ ist homolog mit dem *Urethan* $C_6H_7NO_4$, isomer mit dem Glycocoll, polymer mit dem krystallisirten Asparagin und enthält die Elemente des allophansauren Aethyloxydes + 1 Aeq. Wasser *). Das *Urethan* ist isomer mit

*) D. Journ. XXXIX, p. 238.

dem Lactamid *), dem Sarkosin **), und dem Alanin ***). Von den letzgenannten vier isomeren Körpern kennt man nur gewissermaassen die Constitution des Lactamids, nicht aber die der übrigen Substanzen. Die Zersetzungsproducte des Urethans sind nur geeignet, uns über die Constitution dieses Körpers Aufschluss zu geben. Betrachtet man dasselbe in der That als eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure mit einem Aeq. Aethylamin, also als *Bicarbonatäthylamin,* so lässt sich die Bildungsweise und die Zersetzung des Urethans genügend erklären.

Das Urethan würde sich nach dieser Ansicht aus dem *Chlorkohlenoxydäther* auf folgende Weise bilden:

$$\underbrace{C_4H_5O, CO_2 + COCl}_{\text{Chlorkohlenoxydäther}} + 2NH_4O = NH_4Cl + 2HO + \underbrace{\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N, 2CO_2\Big)}_{\text{Urethan.}}$$

Aus dem *Kohlensäureäther:*

$$\underbrace{2C_4H_5O, CO_2}_{\text{Kohlensäureäther.}} + NH_4O = \underbrace{\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N, 2CO_3\Big)}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Aus dem *Alkohol* unter der Einwirkung des *Chlorcyans* †) nach Wurtz:

$$\underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan.}} + \underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N, 2CO_2\Big)}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Chloräthyl.}}$$

Die von Wurtz beobachtete Bildung des Kohlensäureäthers bei der letzteren Bildungsweise des Urethans ††) stimmt vollkommen mit dieser Ansicht über die Constitution des Urethans überein.

Eben so ist das Urethylan, das sich von dem Urethan nur durch C_2H_2 unterscheidet, als *Bicarbonatomethylamin* zu betrachten. Ist das Urethylan in der That so constituirt, so ist die Möglichkeit gegeben, neutrales kohlensaures Methyloxyd darzustellen.

*) D. Journ. VII, p. 486.
**) Liebig's Unters. d. Fleisches. p. 54, und d. Journ. LIII, p. 285.
***) D. Journ. L, p. 57.
†) D. Journ. XXXVIII, p. 228.
††) D. Journ. LIII, p. 120.

Betrachtet man das Bicarbonatammon als Ausgangspunct, so hat man folgende homologe Reihe:

$C_2H_3NO_4$ Bicarbonatammon,
$C_4H_5NO_4$ Bicarbonatmethylamin od. Urethylan,
$C_6H_7NO_4$ Bicarbonatäthylamin od. Urethan *),
$C_{12}H_{13}NO_4$ Bicarbonatamylamin od. Amylurethan, isomer mit dem Leucin.

In Bezug auf die Constitution des mit dem Urethylan isomeren Glycocolls sei eine Bemerkung erlaubt. In einigen Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, dass sich das Glycocoll, als die Amidverbindung der aus dem Glycocoll entstehenden Glycinsäure $C_4H_4O_6$ betrachten lasse:

$$C_4H_4O_6, NH_3 - 2HO = C_4H_5NO_4$$

Es ist diess unwahrscheinlich, denn wäre das Glycocoll *Glycinamid*, so müsste das nächste homologe Glied der Reihe des Amid der mit der Glycinsäure homologe Milchsäure $C_6H_6O_6$ sein. Das Amid der Milchsäure ist aber das von Pelouze entdeckte Lactamid, das von dem Alanin, dem nächsten Glied der homologen Reihe, von welcher das Glycocoll das erste ausmacht, wesentlich verschieden ist.

XXII.
Ueber die künstliche Bildung von Apatit, Topas und einigen andern fluorhaltigen Mineralien.

Von

A. Daubrée.

(*Compt. rend. XXXII. p. 625.*)

In einer frühern Arbeit habe ich gezeigt, wie man durch Zersetzung der Chlormetalle des Zinns und des Titans Krystalle von Zinnoxyd und Titanoxyd erhalten könne. Der Theorie nach werden auch einige Lagerstätten zinn- und titanhaltiger Mineralien von der Zersetzung der Chlor- und Fluormetalle des Zinns und des Titans abgeleitet, eine Annahme, welche auf geeignete Weise durch das Experiment bestätigt wird.

---

*) Könnte man vielleicht auch das Taurin $C_4H_7NO_6S_2$ als die entsprechende Schwefelsäureverbindung als *anomales Bisulfatäthylamin* $C_4H_7N, 2SO_3$ *betrachten?*

Der Apatit, ein in den blei-, kupfer-, silber- und den meisten metallführenden Gängen sehr selten vorkommendes Mineral findet sich dagegen sehr häufig in den zinnführenden Gängen. Durch die Allgemeinheit dieses Factums veranlasst, habe ich in einer früheren Abhandlung angegeben, dass der Apatit dem Vorhandensein von Fluor- oder Chlorphosphor wahrscheinlich seinen Ursprung verdankt. Es war für die Theorie der metallführenden Gänge um so interessanter, diese Behauptung durch das Experiment zu bestätigen, als der Apatit eine Verbindung ist, die bisher selbst im amorphen Zustande in den Laboratorien nicht dargestellt werden konnte. Erfüllt man durch den Versuch die Bedingungen, welche das geologische Studium als nothwendig erkannt hat, so erhält man den Apatit auf künstlichem Wege ausserordentlich leicht.

Zu diesem Zwecke ist es genügend, über dunkelrothglühenden Aetzkalk, der sich in einem Porcellanrohr befindet, Chlorphosphordämpfe zu leiten. In Folge einer Reaction, die von lebhaftem Erglühen begleitet ist, bilden sich Chlorcalcium und dreibasischphosphorsaurer Kalk. Ein Theil des Chlorcalciums bleibt frei, ein anderer Theil verbindet sich mit dem Phosphat zu einem Chlorophosphat, das in Wasser und Essigsäure unlöslich ist und genau die Zusammensetzung des natürlichen Apatits hat.

Unter dem Mikroscope erscheint die erhaltene Verbindung in Form von kleinen sechsseitigen Säulen krystallisirt. Dieser Körper hat also nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Krystallform des natürlichen Apatits. Sein spec. Gewicht = 2,98, was etwas weniger als das des natürlichen Apatits ist; es mag diess daher rühren, dass das Mineral anstatt des Chlorcalciums häufig Fluorcalcium in überwiegender Menge enthält und letzterer specifisch schwerer ist, als das entsprechende Chlorcalcium.

Wenn man anstatt Aetzkalk gelöschten Kalk anwendet, so erhält man gleichfalls Apatit. Der natürliche kohlensaure Kalk (die Kreide) liefert unter denselben Umständen ebenfalls Apatit.

Behandelt man Talkerde auf dieselbe Weise, so erhält man wasserfreie krystallisirte phosphorsaure Talkerde, deren Grundform eine gerade rhombische Säule ist. Dieses phosphorsaure

Salz enthält aber kein Chlormagnesium. Diese Differenz zwischen Kalk- und Talkerde kann auch erklären, warum der Magnesiaapatit in den zahlreichen Gängen fehlt, in welchen der gewöhnliche Apatit vorkommt. Der *Wagnerit* oder der Magnesiaapatit ist bis jetzt in der That nur einmal und zwar in Salzburg aufgefunden worden.

Thonerde und Natronaluminat geben bei gleicher Behandlung keine dem Apatit entsprechende Verbindung.

Bis zum Rothglühen erhitzte Kieselerde zersetzt sich in einem Strom von Chlorphosphor mit grosser Leichtigkeit und giebt Chlorsilicium und Chlorphosphor. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Kieselerde bei Gegenwart von Chlorphosphor zersetzt, kann ohne Zweifel zur bequemen Darstellung des Chlorsiliciums benutzt werden.

Nach den theoretischen Betrachtungen, die ich früher über den Ursprung des *Topases* veröffentlicht habe, wurde ich veranlasst die Bildung dieses Minerals auf eine ähnliche Weise zu versuchen. Vollkommen reine und geglühte Thonerde wurde in der Weissglühhitze der Einwirkung eines Stromes von Fluorsilicium ausgesetzt. Nach zweimaligem Behandeln hatte die Thonerde 74,17 p. C. an Gewicht zugenommen. Das Product enthält Fluor und zwar in einer solchen Verbindung, dass dieselbe durch siedende concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Durch diese Eigenschaft zeigt die Verbindung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Topas, dessen Bestandtheile sie enthält.

Eine quantitative Analyse zeigt, dass das Product dem Topas sehr nahe kommt, vielleicht mit ihm identisch ist. Seine Dichte = 3,47, ist die des natürlichen Topases.

Der Topas entsteht auch bei Gegenwart von Wasser bei hoher Temperatur, wie aus einem mit Diaspor, einem natürlichen Thonerdehydrat, angestellten Versuche hervorgeht.

Bis jetzt hatte man weder den Topas, noch ein anderes fluorhaltiges natürliches Silicat darstellen können.

Ein Natronaluminat aus gleichen Aequivalenten bestehend, verwandelt sich durch die Einwirkung von Fluorsilicium in ein Natron-Thonerdesilicat, das Fluor enthält. In diesem Producte, das durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, scheint sich das Fluor in einem *Zustande* zu befinden, der dem, in welchem

es in den Glimmerarten vorkommt, analog ist. Es ist bekannt, dass einige Glimmerarten, nachdem sie geschmolzen worden sind, von Schwefelsäure angegriffen werden.

Wasserfreie Talkerde verwandelt sich durch die Einwirkung von Fluorsilicium in ein fluorhaltiges Silicat von fasrigem Gefüge; die Verbindung hat dieselbe Dichte, wie der Chondrodit, mit welchem sie überhaupt in chemischer Beziehung viel gemein hat.

Wolframchlorid giebt bei Gegenwart von Kalk, Chlorcalcium und wolframsauren Kalk, der aber amorph ist.

Also die beiden characteristischen Mineralien der zinnhaltigen Gänge, der Apatit und der Topas, entstehen wie das krystallisirte Zinnoxyd selbst, durch die Zersetzung von Chlor- und Fluormetallen, nach einer Methode, die bis jetzt nicht zur künstlichen Darstellung von Mineralien benutzt worden ist.

Die Untersuchungen, deren Resultate im Vorstehenden niedergelegt worden sind, bestätigen das, was durch das Studium der Gänge vorausgesetzt worden ist, dass nämlich bei der Metamorphose gewisser krystallinischer Gesteine die Fluor- und Chlormetalle eine wichtige Rolle gespielt zu haben scheinen. Zu diesen Gesteinen gehören der Topas aus Sachsen, Villa rica in Brasilien, der häufig mit Rotheisenstein und Rutil durchzogen ist; es gehören ferner hierzu die metamorphischen Gesteine zahlreicher Localitäten, die durch das Vorkommen des Apatits characterisirt sind, wie das Zillerthal, der St. Gotthard, das Ilmengebirge, einige Gegenden der vereinigten Staaten und Ceylon.

XXIII.
Ueber die Darstellung der Metallsäuren.

Von

A. Reynoso.

(*Compt. rend. XXXII. p. 644.*)

Die Leichtigkeit, mit welcher das übermangansaure Kali seinen Sauerstoff abgiebt, erweckte in mir den Gedanken, zu versuchen, ob es möglich sein würde, bei Gegenwart von Kali

gewisse metallsaure Salze darzustellen, die bis jetzt vergeblich zu erhalten versucht wurden.

Ich versuchte zuerst die Einwirkung eines Gemenges von übermangansaurem Kali mit Aetzkali auf ein Chromoxydsalz; die Reaction trat sogleich bei gewöhnlicher Temperatur ein. Nachdem das entstandene Manganoxyd durch Filtriren und das überschüssige übermangansaure Kali mittelst eines organischen Körpers, z. B. mit Papier fortgeschafft worden war, erhielt man eine Flüssigkeit, die nur chromsaures Kali mit überschüssigem Alkali enthielt. Diese Reaction ist so einfach, dass sie zur Erkennung von Spuren von Chrom Anwendung finden kann; zu diesem Zwecke behandelt man die zu prüfende Flüssigkeit auf die eben angegebene Weise, sättigt das überschüssige Kali mit Essigsäure und beweist mit Hilfe von Reagentien, dass die Lösung Chromsäure enthält. Zu dem Vorstehenden ist noch die Bildung von Ueberchromsäure, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd zu fügen; die Ueberchromsäure ist löslich im Aether, welchen sie blau färbt. Diese so empfindliche Reaction auf Ueberchromsäure ist zuerst von Barreswil aufgefunden worden.

Die Antimonoxydsalze können ebenfalls sich oxydiren und zur Bildung von antimonsaurem Kali Veranlassung geben. Wenn man das gewöhnliche krümliche antimonsaure Kali darstellen will, das bekanntlich als Reagens auf Natron Anwendung findet, so braucht man nur das Antimonoxydsalz mit Kali zu fällen, den Niederschlag in überschüssigem Kali zu lösen und sodann übermangansaures Kali zuzusetzen, bis die Flüssigkeit gefärbt bleibt. Zur Entfernung des überschüssigen übermangansauren Kali kann man einige Tropfen einer alkalischen Lösung von Antimonoxyd zusetzen.

Wenn die Flüssigkeit auf diese Weise entfärbt worden ist, so dampft man ab und lässt erkalten. Es setzen sich kleine Krystalle von antimonsaurem Kali ab.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Antimonoxyd in Kali auflösen will, man das Antimonsalz in das Kali giessen muss, wenn die Lösung gelingen soll; denn in diesem Falle befindet sich das Antimonoxyd im status nascens und löst sich in der grossen Menge des vorhandenen überschüssigen Kalis auf. Giesst man umgekehrt das Kali in das Antimonoxyd-

salz, so ballt sich das Antimonoxyd zusammen und löst sich nicht mehr vollständig in dem Kali auf.

Dieses Darstellungsverfahren des antimonsauren Kalis hat den Vortheil, dass man in kurzer Zeit ein Reagens darstellen kann, das man bisher nur nach langwierigen und schwierigen Methoden darstellen konnte. Das schnelle Darstellungsverfahren dieses Salzes erscheint um so nöthiger, wenn man seine schnelle Zersetzbarkeit in Betracht zieht. Denn das antimonsaure Kali zersetzt sich nach Fremy's Untersuchungen sehr bald in gummiartiges antimonsaures Kali und in zweifach antimonsaures Kali, so dass man ein Gemenge von krümlichem und gummiartigem antimonsauren Kali mit zweifach antimonsaurem erhält, das nicht nur die Kalisalze, sondern auch alle löslichen Salze fällt, und deshalb zu Irrungen Veranlassung geben könnte, da die Zersetzung häufig schon in einem Tage vor sich geht. Fremy will allerdings krümliches antimonsaures Kali mehrere Monate lang ohne Zersetzung im gelösten Zustande aufbewahrt haben.

Die Zinnoxydulsalze geben bei gleicher Behandlung zinnsaures Kali.

Was das Eisenoxyd und Kupferoxyd anbelangt, so liess sich voraussehen, dass sich dieselben nicht in Eisensäure und Kupfersäure verwandeln würden, da diese Säuren in Gegenwart sehr fein zertheilter Körper, wie des Manganoxydes, das bei dieser Reaction nothwendigerweise sich bildet, sich zersetzen.

Der Versuch hat auch die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt.

Das Blei geht in Superoxyd über, das sich aber nicht mit dem Kali verbindet.

Die Wismuthoxydsalze werden nicht verändert.

XXIV.

Einige Bemerkungen über Kühn's Beurtheilung des polymeren Isomorphismus.

Von

Th. Scheerer.

Das Archiv der Pharmacie (April 1851) enthält einen Aufsatz vom Prof. Kühn in Leipzig, „Beitrag zur Beurtheilung von Scheerer's Begründung seiner Lehre des polymeren Isomorphismus." Es ist eine mit vielem Fleiss ausgeführte, umfangreiche Arbeit. Dass dieselbe gleichwohl nicht eben glücklich in der Erreichung ihres Zieles ist, bedaure ich um so mehr, als ich die gute Absicht des Verfassers — die mir derselbe überdiess noch schriftlich und mündlich versichert hat — durchaus nicht verkennen will.

In dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, redigirt von Kolbe, habe ich unter dem Artikel *Isomorphismus**) eine gedrängte Uebersicht der uns bis dahin zur Kenntniss gelangten Thatsachen gegeben, welche dafür sprechen, dass gleiche Form bei chemisch verschiedenen Körpern nicht immer bloss auf *monomerem* Austausch der Atome beruhe, sondern dass auch eine *polymere* Erstattung — n Atome A durch m Atome B — möglich sei. Als Beispiel hob ich besonders hervor die polymer-isomorphe Vertretung

$$\text{von } 2\dddot{\mathrm{Si}} \text{ durch } 3\dddot{\mathrm{Al}}$$

$$\text{und von } \dot{\mathrm{Mg}} \text{ (so wie } \dot{\mathrm{Fe}}, \dot{\mathrm{Mn}} \text{ u. s. w.) durch } 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$$

*) Auch unter dem Titel „Isomorphismus und polymerer Isomorphismus" als besondere Brochüre bei Vieweg und Sohn erschienen.

Ich gab zur Begründung dieser Annahme eine Uebersicht der von verschiedenen Chemikern durch die Analyse *gefundenen* Sauerstoff-Verhältnisse 56 wasser- und talkerdehaltiger Mineralspecies, und stellte daneben die *berechneten* Sauerstoff-Verhältnisse, wie solche 1) zufolge der älteren Theorie (welche $\dddot{Al}$ stets als electropositiven Bestandtheil und $\dot{H}$ als Hydratwasser betrachtet) sich ergeben, und 2) zufolge meiner Theorie abgeleitet werden können. Ganz abgesehen von anderen Thatsachen, welche mir für meine Ansichten zu sprechen scheinen, glaube ich annehmen zu dürfen, dass man bei der Durchsicht dieser Zusammenstellung zu der Ueberzeugung gelangt: die nach meiner Theorie entworfenen Formeln seien einfacher und den Beobachtungs-Resultaten besser entsprechend als die nach der älteren Theorie construirten. Kühn stellt diess nicht in Abrede; er findet aber, dass auch meine Formeln grösstentheils noch zu sehr von den Beobachtungs-Resultaten abweichen, und dass sie zum Theil unhaltbare und ungewöhnliche Ausdrücke enthalten. Einen unhaltbaren Ausdruck nennt er $\dot{R}_2\dddot{Si}$, einen ungewöhnlichen $\dot{R}\dddot{Si}$. Er geht dabei von der Ansicht aus, es als eine erwiesene Thatsache zu betrachten, die Kieselerde bestehe aus einem Atom Radical und *zwei* Atomen Sauerstoff; mit welcher Anschauung jene beiden Ausdrücke sich bekanntlich nicht ganz gut vertragen wollen. Ich halte es für überflüssig, hiergegen etwas einzuwenden, und erspare mir den Versuch, meinen Opponenten von seinem Glauben abwendig zu machen. Nur dürfte es nicht zu billigen sein, eine Ansicht als Argument zu benutzen, welche einstweilen für nichts weniger als eine vorherrschende gelten kann, und neuerlich sogar (durch die bekannten Versuche Isidore Pierre's) von ihrem früher gewonnenen Terrain ein Beträchtliches eingebüsst hat. Sehen wir nun zu, wie es sich mit der nicht ausreichenden Genauigkeit meiner Formeln verhält, und lassen wir hierbei einige der von Kühn angeführten Beispiele Revue passiren.*)

*) Was Kühn zunächst über den Aspasiolith bemerkt, findet seine Widerlegung bereits in einem meiner älteren Aufsätze: „Ueber einige Punkte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den *Herren* Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage

Der *Chrysotil* besteht nach Delesse aus 41,1 Kieselerde, 0,4 Thonerde, 41,9 Talkerde, 3,0 Eisenoxydul und 13,6 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältnisse von:

$$\dddot{Si} \quad \dddot{\bar{Al}} \quad \dot{Mg} \quad \dot{Fe} \quad \dot{H}$$
$$21,86 : 0,18 : 16,76 : 0,66 : 12,09$$

oder, wenn man nach meiner Theorie $\dddot{\bar{Al}}$ mit $\dddot{Si}$ und $\dot{H}$ mit $\dot{Mg}$ polymer-isomorph setzt, von:

$$\dddot{Si} \qquad (\dot{R})$$
$$(21,86 + {}^2/_3 . 0,18) : (16,76 + 0,66 + {}^1/_3 . 12,09)$$
$$= 21,98 : 21,45$$

woraus ich die Formel

$$(\dot{R})_3\dddot{Si} \text{ oder } \left.\begin{matrix}(\dot{Mg})_3 \\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}$$

ableite, welche *gleiche* Mengen Sauerstoff in den Basen und der Säure verlangt. Kühn hält aber die Differenz zwischen den Zahlen 21,98 und 21,45 für zu gross, um sie theoretisch als gleich gelten zu lassen.

Er verdammt überhaupt ganz und gar die allgemein übliche Methode, aus dem Sauerstoffgehalte Mineralformeln abzuleiten, da man hierdurch — wegen der relativen Kleinheit der Sauerstoffmengen — leicht zu Ungenauigkeiten verleitet werde. Er verlangt eine ganz rigoröse Uebereinstimmung der Formel mit dem analytischen Resultat, und will, dass man auch vice versa letzteres aus ersterer ableiten könne. Aus diesem Grunde perhorrescirt er Formeln wie die eben angeführte, oder wie z. B.

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg} \\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{\bar{Al}}$$

Niemand kann ja daraus berechnen, wieviel $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$ und $\dddot{\bar{Al}}$ eigentlich in einem solchen Dinge steckt. „Kann man wünschen," ruft er aus, „die Mühe und Zeit, die ein Redlicher auf eine genaue Analyse verwendet, in einem so weiten Ausdrucke verschwinden zu sehen?" Bei solchen Principien lässt sich erwarten, dass Kühn Ausserordentliches in der Formelbildung

gestellt worden sind." Pogg. Ann. Bd. 73, S. 155. Man sehe hierselbst von S. 156—160. Der Sauerstoff der Talkerde wurde damals noch nach dem älteren *Atomgewicht berechnet*, was zu corrigiren ist.

leisten werde. Und so ist es auch. Die Formel des Chrysotil ist zufolge seiner Methode

$$\dot{M}g\ddot{S}i + (\dot{M}g\ddot{S}i + \dot{H}) + \dot{M}g\dot{H} + {}^1/_{20}\dot{F}e \begin{cases} \dddot{F}e \\ {}^1/_4 \dddot{A}l \end{cases}$$

Diese nach einer Art von Zellensystem construirte Formel entspricht den Anforderungen der Analyse folgendermaassen:

	$\ddot{S}i$	$\dddot{A}l$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{H}$
Nach d. Analyse	42,1	0,4	41,9	3,0	13,6
Nach d. Berechnung	42,12	0,44	41,85	3,075	12,31

Kann man wohl mehr verlangen? Nur hinsichtlich des Wassergehaltes scheint Kühn etwas erheblich von seinen Rigorositäts-Principien abgewichen zu sein. Er meint jedoch, das Wasser sei in einem so feinfaserigen Minerale wie der Chrysotil sehr schwer völlig richtig zu bestimmen. Darum ist der Wassergehalt nicht 13,6, sondern 12,31?

Ich sollte meinen, wenn man einmal ganz ausserordentlich genau sein will, wären solche Annahmen nicht zulässig! Ueberdiess bin ich im Stande zu versichern, dass Delesse's Wasserbestimmung der Wahrheit beträchtlich näher kommt, als die angenommenen 12,31 Procent. Doch ich zweifle nicht, dass sich für den kleinen Zuwachs in einer der Formelzellen ein bequemes Unterkommen finden lassen wird.

In Folge seiner Methode kann sich Kühn in vielen Fällen natürlich nicht damit begnügen, bloss *eine* Formel für eine Mineralspecies aufzustellen. Er lässt jeder Analyse ihr Recht angedeihen, welche ihm darauf Anspruch zu haben scheint. Deswegen giebt er uns für den Chrysotil noch folgenden zweiten Ausdruck, welcher aus der Analyse v. Kobell's abgeleitet ist

$$2^1/_2\dot{M}g\ddot{S}i + 3(\dot{M}g_{1\,^1/_2}\ddot{S}i + \dot{H}) + \dot{M}g\dot{H} + {}^1/_{12}\dot{F}e \begin{cases} \dddot{F}e \\ {}^6/_{13}\dddot{A}l \end{cases}$$

	$\ddot{S}i$	$\dddot{A}l$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{H}$
Nach d. Analyse	43,50	0,40	40,00	2,08	13,80
Nach d. Berechnung	43,62	0,40	40,15	2,10	13,73

Wenn man übersieht, dass sich Kühn eine kleine Licenz mit dem Eisen erlaubt hat (welches er theils als $\dot{F}e$, theils als $\dddot{F}e$ in Rechnung bringt), so muss man gestehen, dass diese interessante Formel selbst den unbescheidensten Anforderungen de

Genauigkeit entspricht. Aus einer solchen Formel kann man sogar rückwärts die Atomgewichte der Bestandtheile ableiten!

Der *Aphrodit* besteht nach 2 Analysen Berlin's aus:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Mn}$	$\dot{Fe}$	$\dot{H}$
	51,55	0,20	33,72	1,62	0,59	12,32
	51,58	0,13	34,07	1,49	0,55	11,34
im Mittel	51,565	0,165	33,895	1,555	0,570	11,830

entsprechend der Sauerstoff-Proportion

$$26,766 : 0,077 : 13,558 : 0,349 : 0,1265 : 10,516$$

oder mit Berücksichtigung der oben gedachten polymer-isomorphen Vertretung:

$$\dddot{Si} : (\dot{R}) = 26,82 : 17,54$$

woraus ich die Formel

$$(\dot{R})_2\dddot{Si}$$

ableite, welche erfordert

$$\dddot{Si} : (\dot{R}) = 26,82 : 17,88$$

Die Differenz zwischen der Analyse und der Formel beträgt also 17,88 ÷ 17,54 = 0,34. Diese nahe Uebereinstimmung findet Gnade vor Kühn's Augen; wenigstens spricht er sich nicht ungnädig darüber aus. Das hilft mir aber leider zu Nichts; denn die Formel $(\dot{R})_2\dddot{Si}$ ist unzulässig.

Der *Neolith* besteht nach 2 von mir ausgeführten Analysen aus:

	I. Lichte Varietät.	II. Dunkle Varietät.
Kieselerde	52,28	47,35
Thonerde	7,33	10,27
Talkerde	31,24	24,73
Eisenoxydul	3,79	7,92
Manganoxydul	0,89	2,64
Kalkerde	0,28	—
Wasser	4,04	6,28
	99,85	99,19

Es ergeben sich daraus die Sauerstoff-Proportionen:

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
I.	29,43 :	14,82
II.	27,78 :	14,10

woraus — was für meine Theorie gewiss nicht von geringer Bedeutung ist — für *beide* Varietäten die Formel folgt:

$$(\dot{R})_3[\dddot{Si}]_2$$

welche als Sauerstoff-Verhältnisse erfordert:

		Differenz.
I.	29,43 : 14,72	0,10
II.	27,78 : 13,89	0,21

Kühn lässt es geschehen, dass diese Differenzen nicht zu berücksichtigen seien. Auch an der Formel hat er nichts auszusetzen, da sie sich in

$$(\dot{R})[\ddot{Si}]$$

umwandeln lässt. Doch hintennach kommt ein hinkender Bote. Kühn äussert nämlich: „Ist diess Mineral (der Neolith) wohl von grosser Anwendbarkeit zur Begründung einer neuen Theorie? Gewiss nicht, denn wir haben nicht die geringste Gewähr, dass der Körper nicht ein Gemenge ist: eine dritte und vierte Probe zu anderer Zeit aufgehoben und von anderen Stellen des Fundorts, einer Arendaler Eisengrube, wo es sich aus den Grubenwässern absetzt (!), hätten vielleicht noch andere Resultate bei ihren Analysen dargeboten." Das von Kühn in einer Parenthese aufgestellte Ausrufungszeichen soll, so viel ich errathe, das Grubenwasser als eine verdächtige Flüssigkeit bezeichnen. Ich weiss nicht, welche Idee sich Kühn davon macht, will ihm aber die Irrthümlichkeit derselben durchaus nicht zur Last legen, da sie einen ausserhalb seines Faches liegenden Gegenstand betrifft. Sein Bedauern, dass ich nicht noch eine 3te und 4te Probe angestellt habe u. s. w., bin ich im Stande zu heben. In einer Abhandlung, deren Ausarbeitung mich jetzt beschäftigt und die ich im Laufe des Sommers zu publiciren gedenke, wird sich mein Opponent hoffentlich nicht allein hinsichtlich des Neoliths Befriedigung erholen, sondern überhaupt einsehen, dass er sich viel Mühe und Zeit hätte ersparen können.

Obgleich nun Kühn dem Neolith nicht recht traut, stellt er doch eine Formel, oder vielmehr zwei Formeln für denselben auf; nämlich eine für die lichte und eine für die dunkle Varietät. Es sind die folgenden:

$$\text{I.}\quad \dot{Mg}\ddot{Si} + \tfrac{1}{10}(\dot{Fe}_2\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si} + 3\tfrac{1}{4}\dot{H})$$
$$\tfrac{1}{2}\dot{Mg}$$

$$\text{II.}\quad \dot{Mg}\ddot{Si} + \tfrac{4}{23}(\dot{Fe}_2\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si} + 3\tfrac{1}{2}\dot{H})$$
$$\tfrac{1}{4}\dot{Mg}$$

Er fügt hinzu: „Man wende nicht ein, die Formel zeige ja den nämlichen Hapttheil wie die Scheerer'sche Formel: das Resultat ist das nämliche, aber nicht auf gewaltsame Weise und mit Annahme unhaltbarer Hypothesen erhalten.“ Ich weiss nicht, ob die armen Atome sich nicht über gewaltsame Behandlung beklagen werden, wenn sie Kühn auf so grausame Art zu Brüchen zerschlägt. Jedenfalls würde es ihnen wenig helfen, denn Kühn erkennt gar keine Atome an.

Holmit. „Weder die Analyse von Richardson, welche Scheerer ignorirt, noch die von Plattner bieten hinreichende Sicherheit zur Entwerfung einer Formel dar,“ meint Kühn. Des Ersteren Analyse zog ich deswegen nicht in Betracht, weil sie 2,05 p. C. Zirkonerde angiebt, wovon Plattner keine Spur fand. Die Plattner'sche Analyse hat 1,8 p. C. Verlust ergeben. Es entspricht dieselbe einem Sauerstoff-Verhältnisse von

$$\begin{matrix} \dddot{Si} & \dddot{\overline{Al}},\dddot{\overline{Fe}} & \dot{Mg},\dot{Ca} & \dot{\overline{H}} \\ 11,11 : & 23,28 : & 7,45 : & 3,11 \end{matrix}$$

oder von

$$[\dddot{Si}]:(\dot{R}) = (11,11 + {}^2/_3.23,28):(7,45 + {}^1/_3.3,11)$$
$$= 26,63 : 8,52$$

welches ich durch die Formel

$$(\dot{R})[\dddot{Si}]$$

darstelle, die eine Sauerstoff-Proportion von

$$[\dddot{Si}]:(\dot{R}) = 26,63 : 8,88$$

verlangt. Als eine sich dem Resultate der Analyse näher anschliessende Formel giebt Kühn zum Besten:

$$7[\dot{R}\ddot{Si} + (\dddot{\overline{R}}\ddot{Si} + \dot{\overline{H}})] + 12\dot{R}\dddot{\overline{R}}$$

Schillerspath. Für dieses Mineral entwarf ich nach Köhler's Analyse die Formel

$$2(\dot{R})_3\ddot{Si} + (\dot{R})_3[\dddot{Si}]_2$$

Kühn muss gestehen, dass dieselbe, wie er sich ausdrückt, bis auf einen kleinen Theil passt. An einer andern Stelle (am Schlusse seiner Abhandlung) äussert er sogar: dass diese Formel dem Versuche entspreche, und nichts an ihrem Baue auszusetzen sei. „Aber das Mineral, der Schillerspath,“ fügt er hinzu, „wird von Scheerer selbst als ein Gemenge bezeichnet.“ Höchst verwundert darüber, *dass ich* irgendwo eine solche Aeusserung

gethan haben sollte, forschte ich danach in verschiedenen meinen älteren und neueren Abhandlungen, konnte aber nichts Verdächtiges finden als die Erklärung: dass man (nach obiger Formel) den Schillerspath *als aus 2 Atomen Serpentin und 1 Atom Augit zusammengesetzt betrachten könne.* Daraus folgert Kühn, wie es scheint, dass ich den Schillerspath für ein *Gemenge* ansehe!

Amphibolitischer Talk. Ich habe gezeigt,*) dass die Zusammensetzung des Talkes von St. Gotthardt, Greiner, von Proussiansk, aus dem Zillerthal und von Chamouny, nach den Analysen von Klaproth, Vauquelin, v. Kobell, Delesse und Marignac sehr nahe der (Amphibol-) Formel

$$\dot{M}g\ddot{S}i + (\dot{M}g)_3\dddot{S}i_2$$

entspricht. Zufolge dieser Analysen hat der Talk einen variablen Wassergehalt, welcher bei den Varietäten der verschiedenen Fundorte (in der oben angegebenen Reihe) beträgt: 0,5 p. C., 6,0 p. C., 2,3 p. C., 1,92 p. C., 3,4 p. C. und 0,04 p. C. Neuerlich hat Delesse noch Talk von zwei anderen Fundorten (Rhode-Island und Nyntsch) untersucht, und darin Wassergehalt von 3,83 und 5,22 p. C. nachgewiesen. Diesen Angaben verschiedener Chemiker zum Trotz, ist Kühn der Meinung, dass das Wasser des Talkes „sehr wohl als bloss mechanisch beigemengt zu betrachten ist." Wie sich diess mit Kühn's scrupulöser Genauigkeit verträgt, erscheint etwas unklar. Es wäre doch nicht gerade schwer gewesen, einen kleinen Versuch mit irgend einem krystallinischen Talk anzustellen. Kühn würde sich dann überzeugt haben, dass seine Meinung eine vollkommen irrthümliche sei.

Doch genug hiervon. — Nur noch einige von den Kühn'schen Formeln will ich mir erlauben vorzuführen.

Krokydolith =

$$(7\dot{N}a + 4\dot{M}g)\ddot{S}i_2 + 30\dot{F}e\ddot{S}i + 15\dot{H}$$

Praseolith =

$$4(\dot{M}g\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{H}) + 2(\dot{M}g_2\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{H} + (\dot{F}e_2\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{H})$$

*) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 414.

Pyrargillit =

$(\dot{Na}\ddot{Si} + 1\frac{1}{2}\ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 5\dot{H}) + 3(\dot{Mg}\ddot{Si} + 1\frac{1}{2}\ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 5\dot{H}) +$

$\frac{1}{4}\dot{K}$ $\frac{1}{2}\dot{Fe}$

$\frac{1}{12}\dot{Mg}$

$\frac{1}{4}\dot{Fe}\ddot{Si} + 2\ddot{Al}\ddot{Si}$

$\frac{1}{8}\dot{Mg}$

Rhodalit =

$2(\dot{Ca}\ddot{Si}_4 + 3\ddot{Al}\ddot{Si}_6 + 24\dot{H}) + 3(\dot{Mg}\ddot{Si}_2 + 3\ddot{Fe}\ddot{Si}_{4\frac{1}{2}} + 24\dot{H})$

$\frac{1}{2}\dot{Fe}$ $\frac{1}{4}\ddot{Al}$

Nephrit =

$4\frac{1}{2}\dot{Mg}_{1\frac{1}{2}}\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}_{1\frac{1}{2}}$

Antigorit =

$9(\dot{Mg}_4\ddot{Si} + \dot{Mg}\dot{H}) + 2\dot{Fe}_2\ddot{Si} + \dot{Fe}\ddot{Al}$

$\frac{1}{12}\dot{Fe}_2\ddot{Si}$

Glimmer von Iviken =

$5\dot{K}\ddot{Si}_4 + 18\dot{Mg}\ddot{Si}_2 + 4\ddot{Al}\ddot{Si}_6 + 16\frac{1}{2}\ddot{Al}\ddot{Si}_{4\frac{1}{2}} + 9\frac{1}{2}\dot{H} + CaF$

$\frac{1}{9}\dot{Fe}$

Glimmer von Bråttstad =

$6\dot{K}\ddot{Si}_4 + 6\dot{Mg}\ddot{Si}_2 + 40\ddot{Al}\ddot{Si}_3 + 20\dot{H} + 5MgF$

$\frac{3}{40}\ddot{Fe}$

Glimmer von Broddbo

nach Svanberg's Analyse =

$6(\dot{K}\ddot{Si} + 4\ddot{Al}\ddot{Si}_2 + 2\dot{H}) + \frac{1}{2}(\ddot{Al} + AlF_3)$

nach H. Rose's Analyse =

$9(\dot{K}\ddot{Si} + 4\ddot{Al}\ddot{Si}_2 + \frac{2}{3}\dot{H}) + 2(\ddot{Al} + AlF_3) + \dot{K}\ddot{Si} + 2\ddot{Al}\ddot{Si}$

Glimmer von Rosendal.

In diesem Glimmer, sagt Kühn, hat man der Analyse zufolge folgende einfache Glieder vor sich:

$4\dot{K}\ddot{Si} + 41\dot{Mg}\ddot{Si} + 7\dot{Fe}_2\ddot{Si} + 15\ddot{Al}\ddot{Si} + CaF + 5\frac{1}{2}\dot{H}$

$\frac{3}{82}\dot{Ca}$ $\frac{1}{2}\dot{Mg}$

$\frac{27}{82}\dot{Fe}$

u. s. w.

Diess ist nicht etwa ein mit Sorgfalt ausgewählter, sondern ein bunt durcheinander gepflückter Formel-Strauss. In der 58 Seiten langen Abhandlung Kühn's ist noch eine reiche Fülle herrlicher Exemplare übriggelassen. Man sehe z. B. Pinit, Chloritschiefer, Grünerde, Thuringit, Schweizerit u. s. w. Dass man durch solche Formeln etwas humoristisch gestimmt werden müsse, wird kein Billigdenkender leugnen. Ich glaube selbst Kühn, wenn er sich's ruhig überlegt, wird mir meine Heiterkeit verzeihen.

Die Genauigkeit ist gewiss eine sehr schätzenswerthe Eigenschaft. Dem Chemiker ist sie nicht bloss eine Tugend, sondern eine unerlässliche Bedingung. Wenn aber die Genauigkeit nicht von Umsicht und Geschicklichkeit geleitet wird, dann geräth sie oft an den unrechten Ort, und zerarbeitet sich ohne Noth und Nutzen. Was kann es helfen, sich mit einer Rechnung in grösster Schärfe den Contouren einer Beobachtungsreihe anzuschmiegen, wenn diese Beobachtungen von zahlreichen Fehlerquellen influirt werden, welche wir nicht einmal alle genau *kennen*, geschweige denn zu *taxiren* verstehen? Ich werde später Gelegenheit finden zu zeigen, dass ein sehr grosser Theil der älteren, bei meiner Theorie in Betracht kommenden Silicat-Analysen mit verschiedenen Fehlern behaftet ist; dass in diesen Analysen, zufolge mangelhafter Methoden, fast alle Bestandtheile mehr oder weniger ungenau bestimmt worden sind. Es kommen Fälle vor, wo mehrere Procent Wasser der Beobachtung ganz entgingen. Ferner war die Bestimmung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls in Mineralien, welche beide zugleich enthalten, oft eine sehr mangelhafte. Berücksichtigen wir ferner andere Fehlerquellen (Unvollkommenheiten der chemischen Manipulation, nicht vollkommene Reinheit der zur Analyse angewendeten Mineralien und Reagentien u. s. w.), welche sich leider niemals gänzlich vermeiden lassen, so wird man eingestehen müssen, dass die Resultate solcher Analysen kein geeignetes Material für *derartige* Berechnungen sind, wie sie Kühn mit unverdrossenem aber höchst unfruchtbarem Fleisse angestellt hat. Ueberdiess muss ich fast glauben, Kühn habe mich nicht richtig verstanden und gemeint, dass ich aus der *annähernden* Uebereinstimmung meiner Theorie mit den *bis dahin vorliegenden* analytischen Resultaten eine *absolute Gewissheit* für die Richtigkeit meiner

Ansichten ableiten wolle. Das habe ich aber durchaus nicht im Sinne gehabt; sondern ich habe stets nur hervorgehoben, dass meine Theorie sich den Beobachtungs-Resultaten *näher als die ältere* anschliesse. Aufforderung genug, wie mir schien, zur *weiteren* Verfolgung und *genaueren* Prüfung meiner Thesen; zu einer Prüfung, die sich nur durch wiederholte sorgfältige Analysen und durch rationelle Kritik, nicht aber durch blosse Regula de tri anstellen lässt.

XXV.

Ueber die magnetische Kraft der Mineralien und Gebirgsarten, und den Einfluss derselben bei der Bildung gewisser Gesteine.

Von

Achille Delesse.

(Nach einigen Abhandlungen des genannten Verfassers im Auszuge mitgetheilt von Th. Scheerer.)

In einer Abhandlung *sur le magnétisme polaire des minéraux et des roches (Ann. de chim. et de phys. 3. sér. T. XXV. p. 195)* hat A. Delesse unter Anderem verschiedene Belege geliefert für den Satz: „dass jede Substanz, welche magnetisch ist, polarmagnetisch werden kann, und in der Regel die ihm durch die Magnetisirung gegebenen Pole behält.“ Er führte diess auf folgende Weise aus. Mit den Polen eines kräftigen hufeisenförmigen Electro-Magneten wurden zwei gleich grosse massive Cylinder aus weichem Eisen so in Verbindung gesetzt, dass sie einander in einer ihrer Achse parallelen Linie berührten; wodurch sich bekanntlich die entgegengesetzt polarisirten magnetischen Kräfte längs dieser Linie, besonders aber an ihren beiden Endpunkten — also an den Berührungspunkten der basischen Flächen der Cylinder — anhäufen. Wird irgend ein Körper mit einem dieser Punkte so in Contact gebracht, dass derselbe an dieser Stelle beide Cylinder berührt, so befindet er sich unter möglichst günstigen Umständen, um polarmagnetisch zu werden.

Delesse setzte nun verschiedene Mineralien, Gebirgsarten u. s. w. dieser Einwirkung aus, und beobachtete, ob dieselben nach der Entfernung vom Magnete, eine magnetische Polarität erlangt und beibehalten hatten. Diess wurde theils mittelst einer astatischen, theils mittelst einer auf die Hauy'sche Art sehr empfindlich gemachten Magnetnadel untersucht *). Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass folgende Körper der magnetischen Polarität fähig seien: Eisenglanz, Rotheisenstein, Magnetkies, Granat, Augit, Braunit, Triplit, Tantalit — Malaphyr, Augitporphyr, Basalt, Lava, Serpentin — verschiedene eisenhaltige Schlacken.

In einer andern Abhandlung (*Sur le pouvoir magnétique des minéraux et des roches, Ann. des mines 4e sér. T. XV*) hat Delesse die relative Grösse (Intensität) der magnetischen Kraft verschiedener Mineralien und Gebirgsarten dadurch zu bestimmen gesucht, dass er dieselben in pulverisirter Gestalt der Einwirkung jener beiden magnetischen Eisencylinder aussetzte, und die verschiedenen Mengen der Pulver, welche hierbei an dem unteren Theile der Cylinder (besonders in der Nähe der gedachten Berührungspunkte) hängen blieben, einer genauen Wägung unterwarf. Die sich ergebenden verschiedenen Gewichtsmengen konnten den verschiedenen magnetischen Kräften als annähernd proportional betrachtet werden, indem dafür gesorgt worden war, dass alle Versuche unter möglichst gleichen Umständen stattfanden; nämlich besonders unter constantem electrischen Strome im Electromagneten, und bei gleicher Grösse des Korns der verschiedenen Pulver. Der electrische Strom wurde durch zwei Bunsen'sche Elemente mit amalgamirtem Zink erzeugt, welche zur Nachweisung selbst der geringsten magnetischen Kraft einer Substanz als ausreichend befunden wurden; es wurde jedesmal dieselbe Quantität Säure von demselben Grade der Concentration angewendet, und nach je zwei Stunden wurden Cylinder und Säure erneut, indem zugleich jedesmal eine Viertelstunde nach Ingangsetzung des Apparates gewartet wurde, um die grössere Intensität des Stromes, zu Anfang der Operation,

*) Für Fälle, in denen nur ein sehr schwacher Magnetismus entwickelt worden ist, empfiehlt Delesse das Sideroscop von Lebaillif (*Elém. de Phys. de Person, p. 554.*)

vorübergehen zu lassen. Delesse überzeugte sich ferner, dass während 2 Stunden die Variationen des Stromes kaum $^1/_{10}$ seiner Intensität betrugen. Was die gleiche Grösse des Korns anbelangt — Pulver von gröberem Korne werden, unter sonst gleichen Umständen, in grösserer Gewichtsmenge von einem Magneten angezogen, als Pulver von kleinerem Korne — so suchte Delesse dieselbe durch Anwendung feiner Siebe zu erreichen, indem er nur dasjenige Pulver der Untersuchung unterwarf, welches durch eines dieser Siebe nicht, durch ein zweites mit etwas grösseren Oeffnungen aber durchgegangen war. Das Pulverisiren geschah in Mörsern von Porcellan oder Achat. Als Maasseinheit für die magnetische Kraft wurde die Gewichtsmenge von feinem Stahlpulver (gesiebten Feilspänen von steiermärkschem Stahl) genommen, welche der Cylinder-Apparat zu tragen vermochte. Dieses Gewicht wurde gleich 100 gesetzt. Durch mehrfache Wiederholungen der Versuche und durch Ausziehen der arithmetischen Mittel suchte Delesse die — schwierig ganz zu vermeidenden — störenden Einflüsse möglichst zu beseitigen. Von den auf diese Weise erlangten, sehr zahlreichen Resultaten heben wir folgende heraus.

Untersuchte Substanzen.	Magnetische Kraft.
Steyrischer Stahl)*	100,000

*) Ueber die magnetische Kraft des Eisens und seiner metallurgischen Producte hat Delesse ausführlichere Untersuchungen angestellt, deren Resultat er in einer besonderen Abhandlung (*Ann. des mines, 4e sér., T. XIV., p. 81*) veröffentlicht hat. Er fand z. B.

	Magnetische Kraft.
Stabeisen, durch Frischen mit Holzkohlen gewonnen	110
Desgleichen, mit Steinkohlen	103
Desgleichen (in einer Bobinetfabrik gebraucht)	103
Desgleichen, kaltbrüchiges	101
Verschiedene andere Sorten Stabeisen	88—101
Gussstahl von St. Etienne	100
Desgleichen, von ebendaher	101
Desgleichen, eine andere Sorte	99
Gusseisen, sehr dunkelgrau	66
Desgleichen, weisslich grau	64
Desgleichen, dunkelgrau	60
Desgleichen, bei heisser Luft erblasen	57
Desgleichen, halbirtes	53

Untersuchte Substanzen.	Magnetische Kraft.
Magneteisenstein, von Corte in Corsika	64,121
Desgleichen von Finnland	49,416
Desgleichen (polarmagnetischer), von unbekanntem Fundorte	36,201
Titaneisen, $\dot{F}e(\dddot{\overline{F}}e, \dddot{\overline{T}}i)$, mit geringem Titangehalt	48,405
Desgleichen, von Neapel	20,076
Desgleichen (Menakanit), von Cornwall	14,433
Franklinit, von Nordamerika	1,033
Chromeisenstein, von Baltimore	0,136
Pleonast, aus dem Fassathal	0,078
Ilmenit, $(\dddot{\overline{F}}e, \dddot{T}i)$*) von unbekannt. Fundorte	5,764
Eisenglanz, vom Vesuv	2,352
Desgleichen, aus der Auvergne	1,463
Desgleichen (Eisenrahm), vom Amazonenfluss	0,191
Desgleichen (in Octaëdern krystallisirt), von Framont	0,129
Rotheisenstein (strahlig-krystallinisch)	0,093
Desgleichen, aus Sibirien	0,064
Rother Eisenocker	0,043
Gelber Eisenocker	0,045
Brauner Eisenocker	0,022
Psilomelan, von Romanèche	0,045
Sphärosiderit (etwas zersetzt), von Steinheim	0,287
Desgleichen, von Frankfurt a. M.	0,194
Spatheisenstein, von Allemont, Dauphiné	0,120
Manganspath (Diallogit), Nagyag	0,132
Magnetkies (Leberkies), broncefarben	4,718
Desgleichen (gewöhnlicher), dunkler als d. v.	2,610
Schwefelkies (in Pentagondodekaëdern)	0,057
Desgleichen (in Würfeln), a. d. Elsass	0,039
Speerkies, von Besançon	0,043

---

*) Nach H. Rose und Scheerer.

Untersuchte Substanzen.	Magnetische Kraft.
Arsenikkies, aus Norwegen	0,008
Fahlerz, aus Algier	0,071
Kupfernickel, von Allemont, Dauphiné	0,008
Nickelglanz (in Pentagondodekaëdern)	0,070
Kobaltglanz, von Allemont	0,067
Molybdänglanz, a. d. Elsass	0,022
Zinkblende (kadmiumhaltige)	0,031
Desgleichen (schwarze), von Dillenburg	0,004
*Amethyst**)	Spur
Chrysopras	0,004
Gelber Quarz	0,004
Avanturinquarz	0,007
Jaspis (grün und braun gestreift)	0,033
Sonnenstein (Oligoklas mit mikroscopischen Lamellen v. Eisenglanz), von Tredestrand in Norwegen	0,004
Andesit (grünlicher), von Chagey	0,005
Labrador (grünlicher), aus dem Euphotid von Oderen in den Vogesen	0,012
Vogesenfeldspath (Vosgite, von stark grünlicher Farbe), a. d. Porphyr von Ternuay	0,060
Labrador (schön grün gefärbter aus dem Porphyre vert antique)	0,077
Hornblende (schwarze, a. d. Trachyt)	0,057
Desgleichen (schwarze), von Arendal	0,033
Desgleichen (olivengrüne), von Corsika	0,022
Strahlstein, aus Tyrol	0,014
Anthophyllit, von Kongsberg	0,012
Augit (schwarzer), vom Aetna	0,072
Desgleichen, aus den Laven d. Auvergne	0,071
Desgleichen, von ebendaher	0,029
Salit (in Kokkolith übergehend)	0,055
Fassait, von Piemont	0,021

*) Der reine Quarz ist diamagnetisch nach Faraday.

Untersuchte Substanzen.	Magnetische Kraft.
Diallage (dunkelgrüner, aus dem Euphotid d. Alpen	0,024
Desgleichen (licht olivengrüner), v. ebendaher	0,007
Hypersthen, von der Labradorküste	0,144
Olivin (meteorischer)	0,199
Desgleichen, von der Somma	0,057
Granat (hyacinthrother, in Rhombendodekaëdern)	0,294
Desgleichen (braunrother)	0,189
Desgleichen (olivengrüner), a. d. Vogesen	0,100
Chlorit, vom Ural	0,095
Grünerde (erdiger Chlorit), von Framont	0,105
Ripidolith, aus den Vogesen	0,010
Talk (meergrüner), aus Tyrol	0,012
Axinit, aus der Dauphiné	0,017
Turmalin (dunkelschwarzer)	0,004*)
Cerit, aus Schweden	0,092
Orthit, von Ytterby	0,053
Cerin, aus Schweden	0,047
Trachyte verschiedener Art	0,560—1,300
Laven desgleichen	0,350—0,875
Obsidian, vom Vesuv	0,205
Desgleichen, vom Hekla	0,050
Bimsstein, von dem erloschenen Vulkan von Ronciglione	0,030
Basalte verschiedener Art	0,175—2,550
Phonolith, aus dem Rhöngebirge	0,135
Desgleichen, von Aschaffenburg	0,014
Melaphyre u. *Amphibol-Labrador-Porphyre* verschiedener Art	0,048—2,350

*) Delesse glaubt, dass die Ursache der geringen magnetischen Kraft des Axinit und Turmalin in dem Vorhandensein des Bor zu suchen sei, welcher Körper nach Zantedeschi diamagnetisch ist.

Untersuchte Substanzen.	Magnetische Kraft.
Dolerit, vom Kaiserstuhl	3,400
Desgleichen (Nephelin-Dolerit), v. Katzenbuckel	0,475
Gabbro, von Harzburg	1,500
Desgleichen, von Wernigerode	0,090
Euphotid, aus den Alpen	0,210
Serpentin (graulich grüner), von Baltimore	2,250
Desgleichen (dunkelgrüner), von Mähren	0,990
Desgleichen (schwärzlich grüner), a. d. Vogesen	0,585
Desgleichen (grünschwarzer), a. d. Vogesen	0,430
Edler Serpentin (olivengrüner), a. d. Vogesen	0,095
Diorite und *Amphibolite* verschiedener Art	0,035—0,735
Pechstein, vom Hekla	0,310
Desgleichen, von Planitz bei Zwickau	0,280
Hornfels, von Andreasberg	0,025
Chloritschiefer, aus dem Zillerthal	0,014

Aus diesem Verhalten verschiedener Mineralien und Gebirgsarten zum Magnetismus geht hervor: dass jedes eisenhaltige Mineral oder Gestein — in welcher Art von chemischer Verbindung sich auch das Eisen in ihm befinde, und wie gering der Eisengehalt desselben sei — eine grössere oder geringere magnetische Kraft besitzt. Der Grund, aus welchem dieselbe oft weit geringer erscheint, als die Grösse des Eisengehaltes a priori vermuthen lässt, rührt zum Theil von der Einwirkung der mit dem Eisen chemisch verbundenen diamagnetischen Stoffe her.

Die Gebirgsarten sind Gemenge von Mineralien, von denen einige eine stärkere, andere eine schwächere magnetische Kraft besitzen, während noch andere diamagnetisch sind. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Anordnung (Gruppirung) der verschiedenen constituirenden Gemengtheile einer Gebirgsart, nicht bloss die Molekular-Anziehung eine Rolle spielte, sondern dass hierbei auch die magnetische Kraft von Einfluss war. Ueber letzteren Umstand hat sich Delesse in einer kürzlich erschienenen Abhandlung (*Bulletin de la Société géologique, 2e Sér., T. VIII., p. 108*) ausgesprochen. Er hebt darin hervor, dass in der magnetischen Grundmasse vieler Gesteine magnetische Mineralien als accessorische Gemengtheile auftreten,

während diamagnetische oder doch nur schwach magnetische Mineralien in dieser Grundmasse als abgesonderte Theile — in Gestalt von Gängen, Trümern, Mandeln, Nieren u. s. w. — vorkommen. Als Belege für diese Thatsache führt Delesse unter anderen folgende an.

Serpentin der Vogesen. Accessorische Gemengtheile der Grundmasse: Granat, Chromeisen, Magneteisenstein, Schwefelkies. Gang- und trümerartig auftretende Mineralien: edler Serpentin, Chrysotil, Kalkspath, Nemalit, Brucit, Dolomit.

Mandelporphyr von Oberstein. Accessorische Gemengtheile der Grundmasse: Magneteisenstein, Titaneisen, Schwefelkies, Spatheisenstein. Gang- und trümerartig, besonders aber in Mandeln auftretende Mineralien: Kalkspath, Delessit und Zeolithe.

Verschiedene Basalte. Accessorische Gemengtheile der Grundmasse: Olivin, zuweilen Hornblende, Magneteisenstein. In Gestalt von Mandeln auftretend: verschiedene Zeolithe, Kalkspath, zuweilen Sphärosiderit.

Auf ähnliche Verhältnisse weist Delesse hin bei den Doleriten, Melaphyren, dem Trapp, den Laven u. s. w.

XXVI.

Ueber ein neues Zwillingsgesetz beim Quarz.

Von

G. Rose.

(Ber. d. Berl. Acad.)

Zwillingskrystalle sind beim Quarz eine sehr gewöhnliche Erscheinung, aber sie sind gewöhnlich von der Art, dass die Individuen des Zwillings parallele Hauptachsen haben. Zwillingskrystalle mit gegeneinander geneigten Hauptachsen sind auch vorgekommen, hatten sich aber bisher nur äusserst selten gefunden. Man kannte eigentlich bisher nur ein einziges Exemplar der Art, das Herr Weiss in den Schriften der Aca-

demie*) beschrieben hat, und unter dem Bergkrystall vom Dauphiné vorgekommen war. Die Zwillingsebene war hier eine Abstumpfungsfläche des gewöhnlichen Hexagondodecaëders, und die Achsen der beiden Individuen waren demnach, wenn man die Messungen von Kupffer zum Grunde legt, unter einem Winkel von 84° 33′, d. i. dem doppelten Neigungswinkel der Endkante gegen die Hauptachse geneigt. Dieser Zwillingskrystall war Hrn. Weiss nur zur Ansicht mitgetheilt, die Königliche Sammlung besitzt keine Zwillingskrystalle der Art, und es ist dem Verf. nicht bekannt, dass sie noch von anderen Beobachtern aufgefunden wären. Destomehr war er überrascht, auf einer unscheinbaren Quarzdruse von Reichenstein in Schlesien eine grössere Menge von Zwillingskrystallen zu finden, deren Individuen alle mit geneigten Hauptachsen verbunden sind, wenn auch nach einem anderen Gesetze, als nach dem von Herrn Weiss beschriebenen.

Die Zwillingsebene ist nämlich eine Hauptrhomboëderfläche; die Krystalle sind aber nicht mit dieser, sondern mit einer darauf senkrechten Fläche verbunden, und die Krystallgruppe besteht auch nicht aus 2, sondern aus 4 Individuen, indem an einen mittleren Krystall 3 Individuen so angewachsen sind, dass eine Hauptrhomboëderfläche von jedem der letzteren mit einer der drei Hauptrhomboëderflächen des mittleren Krystalls in gleicher Ebene liegt. Der Winkel der Achsen zweier Krystalle gegeneinander ist demnach der doppelte Complementswinkel der Neigung der Flächen zur Achse. Nimmt man letzteren, nach den Messungen von Kupffer zu 38° 13′ an, so beträgt die Neigung der Achsen zweier Krystalle 103° 34′. Denselben Winkel machen auch die zwei Seitenflächen der Prismen, worauf die gemeinschaftlichen Rhomboëderflächen aufgesetzt sind, während die benachbarten Seitenflächen einen einspringenden Winkel von 115° 14′ machen. Die Flächen des Hauptrhomboëders sind bedeutend grösser als die des Gegenrhomboëders, ebenso sind die Seitenflächen, worauf die Flächen des Hauptrhomboëders aufgesetzt sind, und ihre abwechselnden grösser als die andern,

*) Vom Jahre 1829 S. 31, und daraus im Auszuge Poggendorff's Annalen *Bd. 27, S. 698.*

daher das Prisma das Ansehen eines dreiseitigen Prismas mit abgestumpften Seitenkanten hat. Rhomben- und Trapezflächen sind nicht zu sehen.

Die beschriebenen Quarzzwillinge finden sich, nach dem Stücke der Königl. Sammlung zu urtheilen, auf kleinen Quarzgängen in dem Reichensteiner Serpentin, der mit kleinen Krystallen von Arsenikeisen erfüllt ist. Der Quarz ist 2 bis 3 Linien hoch auf den Saalbändern der Gänge rechtwinklig aufgewachsen, und wo die Gänge sich erweitern und in der Mitte Drusen bilden, auskrystallisirt. In diesen Drusen befinden sich nun die beschriebenen Quarzzwillinge, die auf dem seitlichen Quarz aufsitzen. Sie sind dicker und undurchsichtiger als die darunter sitzenden Quarzkrystalle, die ziemlich durchsichtig sind. Neben diesen Zwillingskrystallen befinden sich auch noch einige Kalkspathkrystalle in dem ersten stumpferen Rhomboëder.

XXVII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Apatits.

Von

G. Rose.

(Ber. d. Berl. Academie.)

Bei den von dem Verf. im Jahre 1827 angestellten Analysen des Apatits*) hatte derselbe nur die darin enthaltene Kalkerde und das Chlor quantitativ bestimmt, die Phosphorsäure und das Fluor aber nach der von Wöhler für das Grünbleierz aufgestellten Formel berechnet, indem diese Formel auch für den Apatit gelten musste, da der Verf. sich durch die Messung der Winkel überzeugt hatte, dass beide isomorph wären, in Folge welcher Beobachtung er eben das Chlor in den Apatiten aufsuchte und auffand, ausserdem aber auch noch stets etwas Fluor, als Ersatz von einem Theile des Chlors. Da nun 2 damals

*) Poggendorff's Annalen B. 9, S. 185.

quantitativ nicht zu bestimmende Bestandtheile in dem Apatite enthalten waren, so konnte nur durch die Berechnung die vollständige Zusammensetzung des Apatits angegeben werden. Der Verf. betrachtete den Apatit als eine Verbindung eines Chlor- und Fluor-Apatits; nach dem gefundenen Chlorgehalt konnte der erstere berechnet werden; der Verlust wurde als Fluor-Apatit angenommen und dessen Zusammensetzung nach der Formel berechnet, und der Verf. konnte eine Bestätigung seiner Annahme nur darin finden, dass die in dem ganzen Apatite durch die Analyse gefundene Kalkerde mit der, die nun, nachdem die auf die angegebene Weise angestellte Berechnung gemacht war, ebenfalls berechnet werden konnte, übereinstimmte.

Später hat nun Rammelsberg nach einer von Wöhler vorgeschlagenen Methode den Fluorgehalt quantitativ zu bestimmen gesucht *), und da er bei drei Versuchen nur 0,61-0,93 p.C. darin fand, statt 3,63 p.C., die er bei einem gefundenen Gehalt von 0,07 Chlor nach der Berechnung nach der Formel haben sollte, einige Zweifel geäussert, ob wohl die Formel des Apatits und des Grünbleierzes die richtige sei. Obgleich nun die Formel des Apatits nach der des Grünbleierzes bestimmt wurde, die, da das letztere kein Fluor enthält, gewiss geringerem Zweifel unterliegt, die quantitative Bestimmung des Fluor nach Berzelius Aeusserung nach allen damals bekannten Methoden zu gering ausfällt, und man hiernach eigentlich keinen Grund hat an der Richtigkeit der Formel des Apatits zu zweifeln, so sind doch in der neuern Zeit von Hrn. H. Rose Methoden sowohl zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure als auch des Fluors angegeben worden, und es schien dem Verf. daher von Interesse, nach diesen die bisher noch nicht quantitativ bestimmten Bestandtheile in einem der untersuchten Apatite zu bestimmen, und darnach die aufgestellte Formel zu prüfen. Er ersuchte daher Hrn. Weber, den Assistenten von Hrn. H. Rose, eine solche Analyse zu übernehmen, was er ihm auch mit grosser Bereitwilligkeit gewährte. Der Apatit, den er ihm dazu übergab, war der von Snarum im südlichen Norwegen, der hier in grösseren Massen vorkommt.

*) Zweites Supplement zu dem Handwörterbuch des chem. Theils der Mineralogie S. 15.

Bei drei Analysen, die nach verschiedenen Methoden angestellt waren, erhielt er folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kalkerde	53,16	53,79	53,44
Eisenoxyd }			
Ceroxyd }	1,76	1,74	1,86
Yttererde }			
Phosphorsäure	41,82	41,47	41,33
Chlor	2,66		

Das Mittel der aus den drei Analysen erhaltenen Resultate ist folgendes:

Kalkerde	53,46
Eisenoxyd }	
Ceroxyd }	1,79
Yttererde }	
Phosphorsäure	41,54
Chlor	2,66

Berechnet man nach der gefundenen Phosphorsäure die Menge der basisch-phosphorsauren Kalkerde, nach der Menge des gefundenen Chlors die Menge des Chlorcalciums, und nach der Menge der übrigbleibenden Kalkerde die Menge des Fluorcalciums, so erhält man:

$\dot{C}a_3 \dddot{\bar{P}}$	90,66
$Ca\bar{C}l$	4,17
$Ca\bar{F}$	3,07
$\dddot{\bar{F}}e$ }	
$\ddot{\bar{C}}e$ }	1,79
$\dot{Y}$ }	

Bei einer früheren Analyse fand der Verf. in dem Apatite von Snarum 2,713 Chlor und 54,75 Kalkerde *). Nach dem Chlorgehalt berechnete er mit Hilfe der Formel:

Phosphorsäure	41,48
Kalkerde	55,17

oder:

$\dot{C}a_3 \dddot{\bar{P}}$	91,13
$Ca\bar{C}l$	4,28
$Ca\bar{F}l$	4,59

was recht gut mit den von Hrn. Weber angestellten Analysen stimmt, wenn man bedenkt, dass die von dem Verf. bestimmte

*) A. a. O. S. 189 u. 196.

[Ta]lkerde noch die geringen Mengen der von Hrn. Weber ge[fu]ndenen Yttererde und Ceroxydul, enthielt. Die Abweichung in [d]em Fluorgehalt rührt offenbar davon her, dass derselbe auch [h]ier nur indirect bestimmt ist.

XXVII.
Ueber die Mennige.

Von

A. Jacquelain.

(Compt. rend. des travaux de Chimie. 1851, p. 1.)

(Im Auszuge.)

Die Zusammensetzung der Mennige wird auf verschiedene Weise ausgedrückt;

Berzelius u. Thomson geben der Mennige die Formel:	PbO_2, PbO
Dumas	$PbO_2, 2PbO$
Houton-Labillardière	$PbO_2, 3PbO$
Longchamp	$PbO_2, 5PbO$ *)

Um den heutigen Zustand der Frage über die Zusammensetzung der Mennige zu bezeichnen, führe ich an, dass Dumas mit Hülfe eines Mikroskopes in den käuflichen Mennigesorten nicht unbedeutende Mengen von Bleioxyd oder Massicot fand. Die orangenrothe Mennige enthielt kohlensaures Bleioxyd. Die gewöhnliche Mennige und die orangenrothe Varietät zeigen, nachdem sie mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd oder reinem Aetzkali gereinigt worden sind, nach dem Auswaschen und Trocknen wesentliche Verschiedenheiten. Die orangerothe Varietät zeigt noch nach dieser Behandlung einen entschiedenen Stich ins Orangefarbene. Dieser Unterschied in der Farbe ist aber keineswegs in einer verschiedenen Zusammensetzung, sondern vielmehr darin zu suchen, dass die orangefarbene Mennige weit feiner zertheilt ist.

---

*) Mulder fand in der neuesten Zeit (d. J. L, p. 441), dass die meisten Mennigesorten des Handels, wie Houton-Labillardière angegeben hat, nach der Formel: Pb_4O_5, wahrscheinlich $Pb_2O_3 + 2PbO$ zusammengesetzt sind. D. Red.

Berzélius hat angegeben, dass sich die Mennige ohne Entwickelung von Sauerstoff und ohne Färbung in Essigsäure löse. Ich fand dagegen, dass man je nach der Concentration der angewendeten Essigsäure eine Lösung erhält, die sich entweder trübt, oder welche farblos und hell bleibt. Mit überschüssiger Essigsäure von 8° Baumé geht die Lösung schnell vor sich; einige Augenblicke nachher spaltet sich aber die essigsaure Mennige in essigsaures Bleioxyd, das gelöst bleibt und in braunes Bleisuperoxyd, das zu Boden fällt. Durch Zusatz von Wasser zu der essigsauren Mennige, wird die Zersetzung befördert. — Wendet man aber krystallisirbare Essigsäure und zwar im grossen Ueberschusse an, so geht die Lösung weit schneller vor sich. Die Lösung lässt sich Monate lang unverändert aufbewahren, so lange man die atmosphärische Feuchtigkeit abschliesst. Erwärmt man Essigsäure und Mennige, letztere zur Sättigung der Säure in nicht hinreichender Menge vorhanden, bis ungefähr auf 40°, so setzt die Lösung beim Erkalten Krystalle von *essigsaurem Bleioxyd* in Form vierseitiger schiefer Prismen ab. Diese Krystalle lassen sich in krystallisirbarer Essigsäure unverändert aufbewahren; in einer Atmosphäre von Essigsäure erleiden sie ebenfalls keine Zersetzung. Versucht man, diese Krystalle auf Fliesspapier zu trocknen, so werden sie nach und nach schwarz und geben Essigsäure und Bleisuperoxyd. Sie schmelzen bei 160°, beginnen stärker erhitzt, zu sieden, zersetzen sich fast augenblicklich, geben metallisches Blei und entwickeln einen Geruch nach Tonkabohnen, der mit dem nach Aceton und etwas Essigsäure untermischt ist. Die kleinen mir zu Gebote stehenden Mengen von essigsaurem Bleisuperoxyd gestatteten mir nicht, die bei dieser Reaction wahrscheinlich entstehenden Körper, das Cumarin und das Aceton in grösserer Menge darzustellen und zu analysiren. Das essigsaure Bleisuperoxyd zersetzt sich beim Befeuchten mit Wasser in Essigsäure und in krystallinisches Superoxyd; diese Zersetzung geht so vollständig vor sich, dass ich mich derselben zu der Analyse des Salzes bedienen konnte. Die Analysen führten zu der Formel:

$$3(C_4 H_3 O_3), PbO_2$$

Das essigsaure Bleisuperoxyd unterscheidet sich von der sauren Lösung der essigsauren Mennige durch die vollständige Zersetzung in Säure und Base durch die Einwirkung des Wassers,

während die essigsaure Mennige unter gleichen Umständen in essigsaures Bleioxyd und Superoxyd zerfällt.

Die saure Lösung der essigsauren Mennige wird durch Kali, Natron und Ammoniak rothbraun gefällt. Um den Niederschlag in grösserer Menge zu erhalten, goss ich die saure Lösung der essigsauren Mennige unter beständigem Umrühren in eine grosse Menge ammoniakalisches Wasser, sammelte den entstandenen Niederschlag auf einem leinenen Filter, wusch ihn, um denselben von etwas beigemengtem essigsauren Bleioxyd zu befreien, mit sehr verdünnter Essigsäure, und darauf mit siedendem Wasser, und trocknete ihn zuletzt im Wasserbade. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper *Bleisesquioxyd* und nach der Formel Pb_2O_3 zusammengesetzt war.*)

Ich stellte ferner eine Reihe von synthetischen Versuchen an, um die Zusammensetzung der Mennige zu ermitteln, und fand als Resultat dieser Versuchsreihe:

1) dass das Bleioxyd oder das Massicot sich ungefähr bei 450° oxydirt;

2) dass das Bleisuperoxyd sich bei 240° desoxydirt;

3) dass das Gemenge beider Verbindungen sich bei 240° oxydirt, darauf Sauerstoff verliert und in Mennige übergeht.

Aus zahlreichen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass man bei gewöhnlichem Drucke mit verschiedenen Gemengen von Oxyd und Superoxyd, die bis ungefähr auf 450° erhitzt werden, man nur durch indirecte Synthesis Mennige erhält.

Durch die Zersetzung der essigsauren Mennige durch Ammoniak wird man veranlasst, die Formel Pb_2O_3,PbO der von Dumas vorgeschlagenen $PbO_2,2PbO$ für die Mennige vorzuziehen. Um durch die Synthesis die Richtigkeit der erstgenannten Formel darzuthun und dabei allen Einfluss atmosphärischen Sauerstoffs zu vermeiden, brachte ich Mengungen von $PbO+2PbO$ und von $PbO_2+2(PbO)$ in Glasröhren, die vor der Lampe zugeschmolzen wurden. Nachdem die Röhren eine Stunde lang einer Temperatur von 450° ausgesetzt gewesen waren, hatten die

*) Es ist daran zu erinnern, dass das Bleisesquioxyd Pb_2O_3 schon von Winkelblech (Annal. der Chemie u. Pharm. LXI. p. 29) durch Behandeln einer Lösung von Bleioxydhydrat in Aetzkali mit unterchlorigsaurem Natron dargestellt und analysirt worden ist. D. Red.

Gemenge die Farbe des krystallisirten Zinnobers angenommen, zwei Tage später wurden die Spitzen der Röhren unter destillirtem Wasser abgebrochen, um annähernd das Volumen des Gases zu bestimmen. Die Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Producte lässt sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

No. I. Blasse Mennigfarbe, vollkommen homogen, unlöslich in Aetzkali, an welches es etwas Bleioxyd abgiebt, vollkommen löslich in Essigsäure. Das sich entwickelnde Gas betrug 24 Kubikcentimeter, das aus $^1/_3$ Luft und $^2/_3$ Sauerstoff bestand.

No. II. Dunkelrothe Mennigfarbe, homogen, vollständig löslich in Aetzkali. Eine auf etwas Papier gebrachte Probe veränderte auf einmal seine Farbe, wurde gelbroth und war darauf in Kali unlöslich. In krystallisirbarer Essigsäure ist es eben so wie No. I. löslich. Das Volumen des Gases betrug 6 Kubikcent., das zur Hälfte aus Kohlensäure, zur Hälfte aus Sauerstoff bestand.

Die Analyse beider gab folgende Resultate:

	No. I. gereinigt	No. II. gereinigt
Bleioxyd	97,66	97,66
Sauerstoff	2,34	2,34

Aus diesen Analysen folgt die Formel Pb_3O_4.

Um andere Oxyde darzustellen, erhitzte ich $PbO_2 + 3PbO$ auf dieselbe Weise; ich erhielt ein orangegelbes Pulver, das sich in Aetzkali und Essigsäure auflöste und sich durch Wasser eben so wie die essigsaure Mennige zersetzte. Die einzige Analyse, die ich mit diesem Körper anstellte, führte zu der Formel Pb_4O_5, die indessen nicht als festgestellt betrachtet werden darf.

Ich schritt darauf zur Analyse einiger Mennigesorten des Handels und nahm dabei Rücksicht auf das *kohlensaure Bleioxyd*, das *Bleioxyd* und die eigentliche *Mennige*. Zu diesem Zwecke erhitzte ich in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre, an welcher sich ein Liebig'scher mit Kali gefüllter Apparat und ein mit Schwefelsäure-Bimsstein gefülltes Rohr befand, ungefähr 3 Grammen Mennige. Die entweichende Kohlensäure wird von dem Kali absorbirt, der Sauerstoff geht hindurch, hinterlässt aber auf dem Bimsstein alle Feuchtigkeit, die er der Kalilauge entzogen haben könnte. Der Gewichtsverlust des die Mennige enthaltenen Rohres entspricht dem Sauerstoff plus der Kohlensäure, und giebt

direct das Bleioxyd. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates giebt die Kohlensäure; der Gewichtsunterschied endlich zwischen der Mennige und dem Bleioxyd plus der Kohlensäure giebt den Sauerstoff, woraus sich leicht die in der Probe enthaltene Quantität Mennige berechnen lässt. In solchen Fällen, wo die Mennige zur Fabrikation des Krystallglases bestimmt ist, bestimmt man auch die Menge des darin enthaltenen Kupfers. Die analysirten Mennigsorten waren aus der Fabrik von Roard in Clichy, von Delaunay in Tours, aus der Krystallglasfabrik von Baccarat und mehrere andere käufliche Sorten. Folgende Tabelle enthält die auf trocknem Wege ausgeführten Analysen mehrerer Mennigsorten.

	Bleioxyd.	Sauerstoff.
Orangerothe Mennige von Tours	97,334	2,66
Englische Mennige	97,334	2,66
Hellorangerothe Mennige von Roard	97,33	2,67
Mennige No. 2. aus Tours	98,134	1,866
Mennige No. 2. aus Tours	98,167	1,833
Mennige von Roard	98,23	1,77
Deutsche Mennige	98,834	1,166
Mennige von Guerrero	98,667	1,333

Die Anwendung der sauerstoffreichsten Mennige ist in der Krystallglasfabrikation nicht ohne Vortheil. Die grössere Menge des Sauerstoffs hat den Nutzen, die in der Glasmasse vorhandenen Substanzen zu verbrennen und eine theilweise Reduction der Mennige oder zuweilen auch färbender Oxyde zu vermeiden. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass, wenn man eine Mennige anwendet, die noch nicht den höchsten Grad der Oxydation erreicht hat, man bei gleichem Gewichte eine grössere Menge Bleioxyd hat. Der Hauptgrund aber, warum man Mennige und nicht Bleiglätte anwendet, liegt darin, dass die Mennige ungleich weniger Kupfer und Eisen als die käufliche Bleiglätte enthält.

XXIX.
Ueber den Humit und Peridot des Monte Somma.

Von

Arcangelo Scacchi.

(Ausgezogen aus dem Original von Werther.)

Der Humit ist zuerst als eine besondere Mineralspecies von Graf v. Bournon*) angeführt worden, der seine Merkmale beschrieb und ihm auch den Namen gegeben hat (nach dem damaligen Vicepräsident der Londoner geologischen Gesellschaft Abraham Hume). Später hat Philipps**) das Krystallsystem des Humits kennen gelehrt und die Winkelmessungen von siebenundzwanzig Flächenarten, die er beobachtet hatte, veröffentlicht. Monticelli und Covelli***) führen Humit als Synonym von Chondrodit auf und rechnen ihn zum System des schiefen rechtwinkligen Prismas. Dasselbe thut G. Rose, welcher ihn unter den (chemisch) noch nicht bestimmten Verbindungen†) im zwei- und eingliedrigen Krystallsystem aufzählt. Im Jahre 1839 überreichte Scacchi der Academie der Wissenschaften in Neapel eine Abhandlung, in welcher er zwei besondere Arten von Humitkrystallen beschrieb und die Ansicht aufstellte, dass sie zwei verschiedenen Mineralspecies angehören müssten; er behielt für die eine Art den Namen Humit bei und schlug vor, die andere *Brocchit* zu nennen (zu Ehren des berühmten Geologen Brocchi). Von dieser Abhandlung erschien nur eine kurze Notiz††) und das Uebrige derselben unterdrückte Scacchi, weil er unter dieser Zeit eine genauere Untersuchung über die krystallographischen Verhältnisse der scheinbar verschiedenen

---

*) *Catalogue de la collection mineralogique particulière du Roi de France. Par. 1817.*

**) *Quarterly Journ. of Sciences. T. I. p. 314.*

***) *Prodromo della Mineralogia vesuviana. Nap. 1825 p. 133.*

†) Elemente der Krystallogr. 2te Aufl. 1838 p. 175.

††) In d. *Annali civili del Regno di Napoli. Jasc. XLV. p. 15. 16.*

mite angestellt hatte, deren wesentliche Ergebnisse im Folnden mitgetheilt sind. In Bezug auf das Historische über diese eralspecies ist noch zu erwähnen, dass im Jahre 1846 Maignac der Genfer Gesellschaft für Naturgeschichte eine Arbeit er den Humit vorgelegt hat,*) in welcher er 3 Typen von rystallformen und fünf und dreissig Flächenarten aufzählt und e Identität der chemischen Zusammensetzung des Humits und hondrodits festzusetzen sucht.

Die Resultate, welche Scacchi aus seinen neuesten Unsuchungen zieht, sind folgende:

Die Humitkrystalle gehören zum System des rechtwinkligen ombischen) Prismas (nach G. Rose's Bezeichnung zum 1+1-lsigen Krystallsystem). Dabei ist sehr bemerkenswerth, dass h unter ihnen Krystalle von *drei* verschiedenen Typen finden, n denen jeder Typus sich durch viele Flächengruppen von nen der andern Typen unterscheidet. Die wenn auch noch zahlreichen Flächen der zu demselben Typus gehörigen Fläen lassen sich durch *sehr einfache* Gesetze aus einem bemmten Längenverhältniss der Achsen der Grundflächen abten, was für die Flächen der Krystalle von verschiedenen Tyn nur durch mehr oder weniger complicirte Gesetze geschehen nn.

Die drei verschiedenen Typen der Humitkrystalle sind in g. 1. 2. 3. in verticaler Projection dargestellt. Das Achsenrhältniss der Grundform ist

in Fig. 1. für den ersten Typus

$$a : b : c = 1 : 0{,}245315 : 0{,}227101$$

in Fig. 2. für den zweiten Typus

$$a : b : c = 1 : 0{,}343769 : 0{,}318435$$

in Fig. 3. für den dritten Typus

$$a : b : c = 1 : 0{,}190730 : 0{,}176465$$

---

*) *Archive des sciences phys. et natur. 1846 No. 14.*

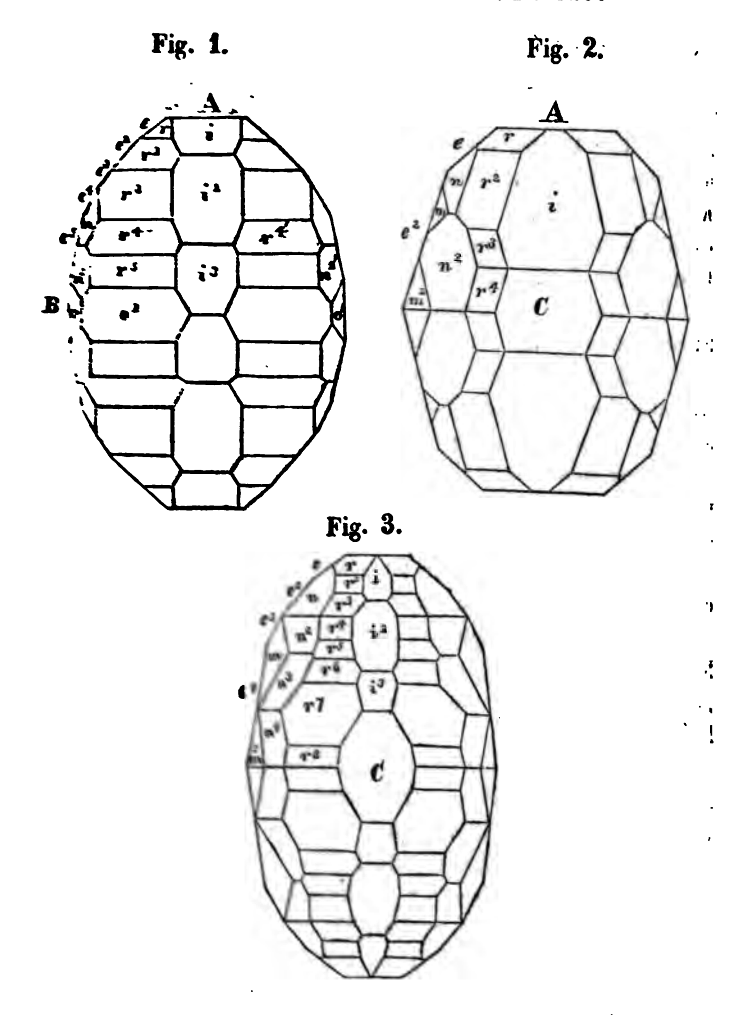


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass, wenn mit R der Coefficient der Achsen b und c des ersten Typus, mit S der Coefficient derselben Achsen des zweiten und mit J der Coefficient derselben Achsen des dritten Typus bezeichnet wird, 7 R = 6 S = 9 J sind, und hieraus folgt, dass mit geringen Aenderungen in den Winkelmessungen die drei Typen der Humitkrystalle auf dieselbe Grundgestalt zurückgeführt werden können, [die] Achsen a, b, c sich dann wie 1 : 1,7172 : 1,6897 ver[halte]n würden.

Viele der Humitkrystalle des zweiten und dritten Typus bieten die merkwürdige Eigenthümlichkeit dar, dass von den Rhombenoctaedern der Reihe r fast immer die Hälfte der Flächen fehlt und diese Hemiedrie mag, wie Scacchi vermuthet, G. Rose zu der Stellung der Humite in das 2 + 1gliedrige Krystallsystem bewogen haben. Um zu entscheiden, ob diess wirklich der Fall sei oder nicht, wurde an einem sehr glänzenden Krystall genau die Neigung von A zu C_4 rechts und zu C_4 links gemessen und es fand sich mit einer höchst geringen Abweichung dieselbe Zahl für die Winkel. Ausserdem fand Sc. auch an mehreren Humiten die vollständigen Rhombenoctaeder n und r (Fig. 2.) und n_4 und r_4 (Fig. 3.) und hat deshalb ohne Bedenken den Humit zu dem 1 + 1achsigen Krystallsystem gezählt. Die oben erwähnte Hemiedrie ist jedoch so eigenthümlich, dass daraus nicht, wie man erwarten sollte, Tetraeder entstehen, sondern die 4 Flächen der Rhombenoctaeder liegen in einer und derselben Zone wie die Seitenflächen der rhombischen Prismen.

Unter den Humiten finden sich oft Zwillinge und Drillinge, in denen die Verwachsung der Individuen so stattgefunden hat, dass die Basen A im zweiten Typus Winkel von 119° 34′ und 60° 26′, im dritten Typus Winkel von 120° 26′ und 59° 34′ mit einander machen.

Unter den auf dem Mte Somma zerstreut liegenden Gesteinen von sehr verschiedener Zusammensetzung sind es besonders zwei, die gewöhnlich Humit enthalten, nämlich ein blätteriger oder körniger Kalk und ein eigenthümliches Gestein mit granitischer Structur, aus weisslichem Peridot, Glimmer und Magneteisenstein zusammengesetzt. In den Kalken sind die Humit-Krystalle auf den innern Flächen von Geoden aufgewachsen oder von dem trocknen Kalke bedeckt, meistens von Pleonast und grünem Glimmer begleitet; sie gehören in der Regel dem zweiten oder dritten Typus an. In dem andern Gestein finden sich in Gesellschaft von Pleonast, Idokras, Granat und einem gelben Augit (oft fälschlich für Topas gehalten) die Humitkrystalle gewöhnlich dem ersten oder dritten Typus angehörig.

Die Farbe des Humits ist meistens braun und röthlich braun, gelb oder weiss, ohne Unterschied für die Krystalle der verschiedenen Typen. Die zahlreichen Streifen auf den Flächen der

Reihe e unterscheiden den Humit am leichtesten vom Idol oder Olivin.

Das specif. Gew., mit kleinen Krystallbruchstücken genommen, ist ungefähr = 3,2. Es zeigten sich aber doch Verschiedenheiten des spec. Gew. bei den Krystallen der verschiedenen Typen. Es war z. B. das spec. Gew.

von	weissen Krystallen	des	ersten	Typus	= 3,234
„	braunen „	„	dritten	„	= 3,199
„	gelblichen „	„	dritten	„	= 3,186
„	gelben „	„	zweiten	„	= 3,177

Die Härte des Humits ist etwas grösser als die des Flussspaths. Vor dem Löthrohr nicht veränderlich. Gepulvert wird er durch heisse Salzsäure leicht zerlegt.

In jenen auf dem Mte Somma zerstreut liegenden Gesteinen von verschiedener Zusammensetzung finden sich auch sehr viele Varietäten von Peridot (Olivin), wozu der Forsterit*) und Monticellit**) gleichfalls gehören. Ihre krystallographische Aehnlichkeit mit den Humitkrystallen ist so gross, dass die Zahlen für das Längenverhältniss der Achsen der Grundform nur sehr wenig beim Olivin von denen des Humits abweichen. Scacchi erhielt durch sehr genaue Messungen an zwei sehr gut ausgebildeten Olivinen

$$a : b : c = 1 : 1{,}70464 : 1{,}59396$$
$$\text{und} - \; - \; - = 1 : 1{,}72845 : 1{,}59467$$

Auch Zwillinge finden sich unter diesen Olivinen, deren Zwillingsebene der Fläche e bei den Humiten entspricht, bei aschgrauen Varietäten bisweilen Drillinge.

Welche Aehnlichkeit die chemische Zusammensetzung des Humits mit der des Olivins hat, muss erst durch genauere Analysen gezeigt werden.

Der Cymophan (Chrysoberyll) hat dieselbe Krystallform wie der Humit und dieselbe Art der Zwillingsbildung.

---

*) *Cf. Levy Ann. of Phil. XXXVII. 61.*

**) *Philos. Magaz. and Annals. Octbr. 1831.*

XXX.

Ueber die Selencyanüre.

Von

William Crookes.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XIX. p. 389.)

Der merkwürdige Parallelismus, welcher nach den Untersuchungen von Berzelius zwischen dem Schwefel und dem Selen stattfindet, hat Herrn Crookes veranlasst, einige Versuche über die den Sulfocyanüren (Rhodanüren) entsprechenden Selencyanüre anzustellen. Die Existenz des Selencyankaliums ist schon von Berzelius nachgewiesen, die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Salzes jedoch noch nicht hinlänglich studirt worden.

Zur Darstellung des Selencyankaliums schmolz der Verf. einen Theil Selen mit drei Theilen trocknem Ferrocyankalium in einer Glasretorte zusammen. Die so erhaltene schwarzgrüne Masse wird zerrieben und mit absolutem Alkohol behandelt. Nach einer mehrtägigen Digestion wird die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand, der hauptsächlich aus Kohle und aus etwas Seleneisen besteht, mit absolutem Alkohol gewaschen. Die weingeistige Lösung wurde mit einem Strome Kohlensäuregas behandelt, um das Cyankalium und das cyansaure Kali in unlösliches Bicarbonat zu verwandeln. Nach dem Filtriren wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand, welcher eine kleine Menge Selen enthält, mit Wasser erschöpft. Die wässrige Lösung wird im leeren Raume über Schwefelsäure abgedampft.

Das Selencyankalium erscheint als ein Haufwerk von Nadeln, das sehr dem entsprechenden Rhodankalium ähnelt. Es ist sehr zerfliesslich und wird fast durch alle Säuren in Cyanwasserstoffsäure, die gasförmig entweicht, und in Selen, das sich ausscheidet, zersetzt. Es reagirt stark alkalisch. Bei seiner Auflösung in Wasser bewirkt es eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Wenn es in einem verschlossenen Gefässe erhitzt wird, so schmilzt es unter der Rothglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. An der Luft zersetzt es sich bei einer Temperatur, die nur wenig über 100° liegt.

Nach den Analysen von Crookes wird die Zusa
zung des Selencyankaliums durch die Formel

$$K.C_2NSe_2 = KCsey$$

ausgedrückt.

Wenn man eine wässrige Lösung des Selencyank
salpetersaurem Silberoxyd behandelt, so fällt Selencyan
der, das käsig und dem Chlorsilber ähnlich ist. D
lässt sich krystallisirt erhalten, wenn man zu einer L
salpetersaurem Silberoxyd Ammoniak setzt. Es sch
am Lichte. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in
und verdünnten Säuren. Seine Zusammensetzung w
die Formel

$$Ag.C_2NSe_2 = AgCsey$$

ausgedrückt.

Das Selencyanblei PbC_2NSe_2 erhält man, wenn r
saures Bleioxyd zu einer Lösung von Selencyankalium

Es existirt ferner ein Doppelsalz aus Selencyanq
und Quecksilberchlorid. Der Verf. erhielt es, indem
schüssiges Quecksilberchlorid zu Selencyankalium bracl
die Lösungen hinlänglich concentrirt sind, so gesteh
einer Masse gelblicher Krystalle, die durch Umkrystal
Alkohol gereinigt werden können. Dieses Salz ist
Wasser wenig löslich, sehr leicht löslich in Alkohol
dünnter Chlorwasserstoffsäure; seine Zusammensetz
durch die Formel

$$HgC_2NSe_2, HgCl$$

ausgedrückt.

Crookes hat übrigens nachgewiesen, dass das l
lium ebenfalls ein Doppelsalz $HgC_2NS_2, HgCl$ erzeugt,
dasselbe mit Quecksilberchlorid fällt.

Selencyanwasserstoffsäure. Wenn man Selenc
Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit einen Str
felwasserstoffgas leitet, so erhält man Selencyanwasser
Diese Säure lässt sich nicht ohne Zersetzung concentri
nicht im Vacuum unter Schwefelsäure. Sie ist sehr s
setzt sich beim Sieden, an der Luft und bei der Einwi
aller Säuren, sie entwickelt dabei Cyanwasserstoffsäure
Selen ab. Sie löst Eisen und Zink unter Entwick

toff und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren us. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, und Zinkoxyd bildet sie lösliche Salze.

XXXI.
Ueber eine neue Zuckerart.

Von

A. Jacquelain.

(Compt. rend. des travaux de Chim. 1851, p. 21.)

Untersuchungen, welche den Gegenstand der vorliegen- andlung ausmachen, betreffen eine Substanz, die mir Veron übergeben worden war. Diese Untersuchungen :hon im Jahre 1849 beendigt. Seitdem hat Laurent*) ıandlung über eine Substanz veröffentlicht, welche der ähnlich ist und von Laurent mit dem Namen *Dulcose* orden ist. Ich beeile mich, meine Resultate bekannt zu und zwar um so mehr, als meine Analysen wesentlich en Laurent's abweichen.

ıer den Ursprung des von mir untersuchten Körpers ist ıts bekannt. 60,000 Kilogrammen desselben wurden im 348 von Madagaskar nach Paris geschickt.

ich die Mutterpflanze der Substanz nicht kenne, so gebe ;elben provisorisch den Namen *Dulcin.*

: Substanz besteht, so wie sie in dem Handel vorkommt, z aus reinem Dulcin, und erscheint in mehr oder minder deten Stücken, die oft durch ihre ganze Masse krystalli- l, und Aussen wegen der erdigen Theile, womit sie über- ind, schmuzig grau, im Innern aber weiss erscheinen.

r Geschmack des Dulcin ist schwach süss; es knirscht n den Zähnen, weshalb man das Dulcin im Anfange mit lchzucker verwechseln könnte. Die Krystalle haben aber Cohäsion und Härte als das Lactin.

:nn man eine wässrige Lösung von Dulcin zu ihrer Reini- bfiltrirt, so findet man auf dem Filter Thonstückchen,

---

*) . Journ. XLIX, p. 403.

Holz, Pflanzenüberreste und Haare, welche Substanzen jedenfa
zufällig in das Dulcin gerathen sind.

Im reinen Zustande erscheint das Dulcin als weisse fe
Masse, die in schiefen rhombischen Prismen krystallisirt, welc
farblos sind und auf das polarisirte Licht keine Wirku
ausüben.

Es schmilzt bei 182° und erstarrt bei 181° C. 2,058
bis zum Schmelzen erhitzt, verloren 0,005, entspreche
0,0019 p. C. Bei 275° beginnt die Zersetzung; es bildet s
Kohlenoxyd, es ist aber weder Entstehung von Caramel no
eine sehr bemerkbare Färbung wahrzunehmen. Zwischen 2
bis 290° wird die Gasentwickelung heftiger und ich glaubte au
den Geruch der Essigsäure und des Acetons wahrzunehmen.

Wenn man Dulcin an der freien Luft in einer sehr dünn
Porcellanschaale erhitzt, so geräth es anscheinend ins Sie
in Folge der schon erwähnten Bildung von Gasen. Bald e
zünden sich die Dämpfe und die Gase und das Dulcin v
brennt vollständig.

100 Gr. Dulcin wurden in 400 Gr. Wasser gelöst, das 4 Gr
reines Schwefelsäuremonohydrat enthielt und die Mischung v
Stunden lang im Sieden erhalten; das Dulcin war nach die
Zeit noch vollständig unverändert. Nachdem die Säure aus
Flüssigkeit durch Baryt entfernt worden war, erhielt ich du
Concentration der neutralen Flüssigkeiten die ursprünglic
Substanz mit allen ihren Eigenschaften unverändert wieder.

Ich versuchte darauf die Einwirkung der Schwefelsäure v
verschiedener Concentration:

I. 100 Gr. Dulcin 400 Gr. Wasser, 20 Gr. Schwefelsä
II. 100 „ „ 100 „ „ 20 „ „
(6 Stunden bis auf 100° erhitzt.)

III. 100 Gr. Dulcin, 50 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(2—3 Minuten bis auf 40° erhitzt.)

IV. 100 Gr. Dulcin, 50 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(5 Stunden bis auf 40° erhitzt.)

V. 100 Gr. Dulcin, 100 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(2 Stunden bis auf 40° erhitzt.)

VI. 100 Gr. Dulcin, 100 Gr. Nordheimer Schwefelsäure
(2 Stunden bis auf 40° erhitzt.)

Wendet man mehr als 40—50 Gr. concentrirte Schwefelsäure an, so verkohlt das Dulcin und die Masse bläht sich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure auf.

Zweiundsiebenzig Stunden nach der Einwirkung der Wärme wurden alle diese Gemische mit titrirtem Barytwasser gesättigt, um die Menge der Schwefelsäure, welche in Folge einer Verbindung mit der organischen Substanz maskirt worden war, kennen zu lernen. Auf diese Weise konnte ich nachweisen, 1) dass Schwefelsäure, die mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt ist, eine sehr geringe Wirkung auf das Dulcin ausübt; eine kleine Menge desselben verbindet sich mit der Schwefelsäure und erzeugt eine Säure, welche Baryt sättigt und mit demselben ein lösliches Salz bildet. Wenn man aus dem sulfodulcinsauren Baryt die Base genau ausscheidet, so behält die Lösung den zuckrigen Geschmack des Dulcins vollständig bei. 2) Dass bei allen anderen Gemengen von Dulcin und concentrirter Schwefelsäure die Masse braun wird. Sättigt man dieselbe mit Baryt, so erhält man beträchtliche Mengen eines neutralen Barytsalzes von zuerst stechendem, dann bitterem und sehr scharfem Geschmacke. Nach dem Glühen mit salpetersaurem Natron und Sättigen mit Salpetersäure erhält man einen reichlichen Rückstand von salpetersaurem Baryt.

Wir hatten also sicher ein Barytsalz, dessen Säure aus verändertem Dulcin mit Schwefelsäure verbunden bestand.

Die wässrige Lösung dieses neuen Salzes giebt, nachdem sie im leeren Raume oder im Wasserbade abgedampft worden ist, nur eine durchscheinende, klebrige Masse, wie lange gekochter Gummisyrup. Diese Klebrigkeit verhindert wahrscheinlich die Krystallisation. Dieses Salz, das ich noch nicht analysirt habe, löst sich in Alkohol von 36° in grosser Menge, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Wässrige Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und dreibasisch essigsaurem Bleioxyd werden durch dasselbe nicht getrübt.

Wenn man eine Lösung von sulfodulcinsaurem Baryt mit einer wässrigen Lösung von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd mengt und sodann eine hinreichende Menge von Alkohol von 36° hinzusetzt, so erhält man sulfodulcinsaures Bleioxyd, das

durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Die Analyse desselben wird später erfolgen.

10 Gr. gepulvertes Dulcin wurden in ein Gemenge von 40 Gr. Wasser und 10 Gr. reiner Salpetersäure, oder in 20 Gr. concentrirte Salpetersäure, oder in 10 Gr. rauchende Salpetersäure geworfen. Es fand Entwickelung von Wärme und von rothen Dämpfen statt; die Temperatur des Gemenges erhält sich ungeachtet der Gasentwickelung auf 90°. Wenn man eine jede dieser Flüssigkeiten mit Barytwasser sättigt, so erhält man anfänglich ein wenig lösliches Barytsalz; wenn man darauf die Flüssigkeit im leeren Raume abdampft, bis sich daraus kein salpetersaurer Baryt mehr absetzt, so erhält man einen klebrigen Körper, aus welchem sich mit der Zeit kleine prismatische Krystalle absetzen. Die erwähnte Reaction ist also eine sehr complicirte.

Wenn man Dulcin in einer concentrirten Kalilösung in der Wärme auflöst, so erhält man beim Erkalten Krystalle mit allen Eigenschaften des Dulcins begabt.

Wird Dulcin in einer silbernen Retorte mit schmelzendem Kali zusammengebracht, so erzeugen sich ausser Spuren von Ammoniak, viel Wasserstoff und etwas Sumpfgas. Der Rückstand in der Retorte besteht aus kohlensaurem und oxalsaurem Kali, mit einer kleinen Menge buttersaurem Kali, dessen Gegenwart sich durch den characteristischen Geruch zu erkennen giebt, wenn man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst.

I. 5 Gr. Dulcin mit 50 Gr. gepulverten reinen Aetzkalk gemischt und in eine Porcellanretorte gebracht, deren leerer Raum mit Kalkstückchen angefüllt wurde, gaben beim Erhitzen ein Gas, das vom Anfang an bis zum Ende der Operation ziemlich homogen war. Wie bei dem vorhergehenden Versuche bestand das Gas aus einem Gemenge von Wasserstoff und einer kleinen Quantität von Ammoniak und Sumpfgas.

II. 10 Gr. Dulcin ebenfalls mit 50 Gr. Aetzkalk gemengt und zersetzt, gaben 3,9 Liter eines dem Vorigen ähnlichen Gasgemenges, das eine ölartige Substanz enthielt, deren Geruch dem des Acetons gleich war.

III. 10 Gr. Dulcin mit 50 Gr. Aetzkalk und 50 Gr. Aetzkali gemengt und darauf wie vorher zersetzt, gaben mir 6,5 Lit. eines dem Vorigen ähnlich zusammengesetzten Gasgemenges.

Bei dieser Operation hat sich die ölartige Substanz sehr rmindert. Das Gas bildete sich in grösserer Menge und mit osser Regelmässigkeit bis zum Ende der Operation. Ich fand, ss die Menge des alkalisch reagirenden Gases beträchtlich nahm, wenn man die Temperatur zu sehr steigerte.

Um die Ursache der Ammoniakbildung zu ermitteln (bei r Elementaranalyse war kein Stickstoff nachgewiesen worden), rden drei Theile eines Gasgemenges dargestellt, das von einem menge von 10 Gr. Dulcin, 4,50 Gr. Kalk aus Marmor und Gr. reinem kohlensauren Kali herrührte.

Der grösste Theil der ölartigen Flüssigkeit setzte sich in iem kleinen Condensationsgefässe ab; darauf leitete ich das is um es von Ammoniak und Kohlenoxyd zu befreien, durch ei Waschflaschen, von denen die eine Schwefelsäure, die dere eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure thielt.

Bei dieser Operation erhielt ich 7,516 Liter Gas, welches eselbe Zusammensetzung wie die übrigen Gasgemenge hatte, er nicht alkalisch reagirte. Ein Sechszehntel der titrirten hwefelsauren Flüssigkeit, die zum Waschen benutzt worden war, id ich mit Ammoniakgas gesättigt, das ohne Zweifel auf Kosten s Stickstoffs, der atmosphärischen Luft in der Retorte und des asserstoffs, der bei der Einwirkung von Kalikalk auf Dulcin i wird, entstanden war.

Diese $^1/_{16}$ der schwefelsauren Flüssigkeit entsprachen in der iat 0,013 Gr. Stickstoff, was $^1/_{1000}$ des angewendeten Dulcins tspricht.

Wenn man gepulvertes Dulcin in ein grosses, mit trocknem ilorgas angefülltes Gefäss fallen lässt, so erleidet dasselbe keine ränderung, selbst wenn man es längere Zeit den Sonnen- ahlen aussetzt.

Das Chlor ist auf eine bis auf 40° erwärmte Lösung von ilcin ebenfalls ohne Wirkung. Wenn man aber über die ge- hmolzene Substanz Chlorgas leitet, so wird derselben viel asserstoff entzogen.

Die hierbei gebildete Chlorwasserstoffsäure scheint auf das itwasserstoffte Dulcin wie das Schwefelsäuremonohydrat einzu-

wirken, d. h. sie bildet eine Säure, welche Baryt sättigt. Es entsteht dadurch ein neutrales Salz von stechendem, hintennach bitterem Geschmacke.

Die Versuche, welche diese Annahme bestätigen, sind folgende:

Wenn man, nachdem die Einwirkung des Chlors auf das Dulcin beendigt ist, das Product in der dreifachen Menge Wasser löst, so erhält man eine kaum gelbliche Lösung, in welcher sich ein brauner Niederschlag suspendirt befindet. Nachdem man das Chlor durch Sieden entfernt hat, fällt man alle Chlorwasserstoffsäure durch schwefelsaures Silberoxyd und entfernt darauf alle Schwefelsäure durch Barytwasser. Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen neutral und enthält folglich weder überschüssigen Baryt noch Schwefelsäure.

Nichtsdestoweniger wird diese Flüssigkeit durch Schwefelsäure und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Daraus folgt, dass sich die Chlorwasserstoffsäure anfänglich mit dem veränderten Dulcin verband, und sich darauf wieder trennte, um Chlorbaryum zu bilden. Das veränderte Dulcin seinerseits hat ein Barytsalz zersetzt.

Nachdem diese beiden Salze durch entsprechende Mengen von neutralem schwefelsauren Silberoxyd zersetzt worden sind, bildet sich ein lösliches Silbersalz einer organischen Säure, ausserdem Chlorsilber und schwefelsaures Silberoxyd. Durch Abdampfen im leeren Raume erhält man ein nicht krystallisirbares klebriges Salz, dessen Base Silberoxyd ist und sich analog dem klebrigen und nicht krystallisirbaren Barytsalze verhält. Aus Mangel an Material konnte ich keine Analyse der beiden klebrigen Salze anstellen.

Die wässrige Lösung des Dulcin entfärbt in der Kälte, besser noch in der Wärme eine Lösung von rothem schwefelsauren Manganoxyd.

Mit neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd, mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Goldchlorid bringt eine wässrige Dulcinlösung selbst in der Siedehitze keine Veränderung hervor.

Durch Waschen und Durchseihen gereinigte Bierhefe wurde mit einer concentrirten Lösung von Dulcin zusammengebracht und das Gemenge unter ähnliche Bedingungen gebracht, wie

andere Gemenge von Rohrzucker und Krümmelzucker mit Hefe. In einem vierten Gefässe endlich befand sich nur dieselbe Menge Hefe mit Wasser angerührt. Alle Gefässe befanden sich in einem Wasserbade von 30°. Es wurden 20 Gr. Dulcin, Rohrzucker und Krümmelzucker angewendet. Während die beiden letzteren nach Verlauf einer halben Stunde Kohlensäure in reichlicher Menge entwickelten, gaben das erste und das letzte Gefäss nur 10 Kubikcentimeter Luft in 24 Stunden.

Die Analyse des Dulcins, das bei +4°, bei 50° und 100° krystallisirt war, gab folgende Resultate:

	Krystallis. Dulcin	Krystallis. Dulcin	Krystallis. Dulcin	Geschmolznes Dulcin
Substanz	0,9590	1,0020	1,270	1,200
Wasser	0,6700	0,7050	0,878	0,816
Kohlensäure	1,3910	1,4647	1,851	1,742

Aus diesen Zahlen folgt:

Kohlenstoff	0,3793	0,3994	0,50480	0,47509
Wasserstoff	0,0744	0,0785	0,09754	0,09065
Sauerstoff	0,5053	0,5243	0,66766	0,63426

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel	Theorie	
C	39,55	39,86	39,75	39,59	39,69	39,47	C_{10}
H	7,76	7,81	7,68	7,55	7,70	7,89	H_{12}
O	52,69	52,33	52,57	52,86	52,61	52,64	O_{10}
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel $C_{10}H_{11}O_{10}$ würde erfordern

Kohlenstoff	39,73
Wasserstoff	7,28
Sauerstoff	52,99
	100,00

Schlüsse.

1. Das Dulcin ist weiss, krystallisirt in rhombischen Prismen, ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, schmilzt bei 182°, zersetzt sich bei 275° ohne Färbung und erzeugt dabei Kohlenoxyd, Spuren von Aceton und Essigsäure. In einer Platinschaale erhitzt, entzündet es sich und verbrennt vollständig.

2. Das Dulcin scheint mit etwas verdünnter Schwefelsäure eine Sulfodulcinsäure zu bilden, mit concentrirter Säure eine abgeleitete Säure. Beide Säuren bilden mit dem Baryt neutrale lösliche Salze.

3. Mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure giebt das Dulcin Säuren, welche mit Baryt schwer lösliche Salze bilden.

4. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlors entsteht eine Säure, welche mit Baryt ein neutrales, nicht krystallisirbares Salz bildet.

5. Mit Hefe zusammengebracht, geht das Dulcin nicht in Gährung über.

6. Die Zusammensetzung des Dulcins wird durch die Formel $C_{10}H_{12}O_{10}$ ausgedrückt.

7. Ein Kilogramm Dulcin giebt bei der Zersetzung mit Kalikalk 751, 6 Liter fast reines Wasserstoffgas. Es ist das Dulcin eine neue Quelle für den Wasserstoff, und folglich auch für die Wärme und das Licht, aus welchen die Industrie Vortheile ziehen kann, da die Zersetzung des Dulcins schon bei niedrigen Temperaturen vor sich geht.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung

von

A. Laurent.

(Compt. rend. des travaux de Chim. 1851, p. 29.)

Hr. Jacquelain hatte die Güte, mir eine sehr schöne Probe seiner Substanz zukommen zu lassen, welche ich analysirt habe. Die von mir erhaltenen Resultate, verglichen mit denen von Jacquelain sind folgende:

Laurent.				Jacquelain.		
	Theorie	Versuch			Theorie	Versuch
C_{14}	39,62	39,2	39,2	C_{10}	39,47	39,7
H_{16}	7,55	7,65	7,57	H_{12}	7,90	7,7
O_{14}	52,83	—	—	O_{10}	52,63	—

Die Formel: $C_{14}H_{14}O_{12} + 2$ Aq., die sich aus meiner Analyse ableiten lässt, unterscheidet sich durch ein Aequivalent Wasser von der, die ich in meiner früheren Abhandlung über Dulcose aufgestellt habe, während die Analysen sehr gut mit denselben übereinstimmen. Wäre die Formel Jacquelain's richtig, so müsste man annehmen, dass ich bei zehn Analysen beständig 2—3 Tausendstel Wasserstoff zu wenig erhalten hätte, während doch fast bei allen Analysen das Gegentheil stattfindet.

Die Formel Jacquelain's ferner stimmt nicht mit dem Atomgewicht des Dulcose-Baryts überein, welches mir gab:

$$C_{14}H_{12}Ba_2O_{12} + 14\ Aq.$$

Es giebt indessen noch eine andere Formel, welche eben so gut wie die vorstehende mit dem Versuche übereinstimmt. Es ist diess die des *Mannits*:

12 C	72	39,55
14 H	14	7,68
12 O	96	62,77
	182	100,00

Die Analyse des Barytsalzes stimmt ferner überein mit

$$C_{12}H_{14}O_{12}, BaO + 7\ Aq.$$

oder mit

$$C_{12}H_{12}O_{10}, BaO, HO + 7\ Aq.$$

Analyse: Baryum 29,7; Krystallwasser 27,4. Theorie 29,6 Krystallwasser 27,4.

Demzufolge wäre diese neue Zuckerart isomer mit dem Mannit.

XXXII.
Ueber Gutta Percha.

Von

Arppe.

(Oefversigt of Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850. Nr. 3. p. 77.)

Die allgemeine Annahme, dass in chemischer Beziehung Gutta Percha ganz mit Caoutchouc übereinstimme, fand Arppe nicht bestätigt. Er betrachtet ersteren Stoff als ein Gemisch mehrer Harze, die höchst wahrscheinlich durch Oxydation eines flüchtigen Oeles, $C_{10}H_{16}$, entstanden seien.

Auf folgende Weise reinigte und untersuchte er jene Substanz. Gewöhnlich besteht die rohe Gutta Percha aus einer zusammengepackten Masse von Membranen, die durch Verdunstung des Milchsaftes sich bildeten, untermischt mit Laub, Spänen und Sand. Von diesen Verunreinigungen befreit man Gutta Percha durch Aufweichen in kochendem Wasser, wobei die dünnen Schichten sich trennen. Nimmt man diese Operation in einem Destillationsapparat vor, so verdichtet sich in der Vor-

lage ein braunes Wasser von eigenthümlichem unbehaglichen Geruch, der wahrscheinlich von einem Antheil unveränderten flüchtigen Oels herrührt. Die braune Farbe aber wird durch quellsatzsaure Salze von Magnesia, Ammoniak, etwas Kali und Spur von Manganoxydul verursacht, welche man mit Alkohol ausfällen kann.

Wird die so gereinigte Gutta Percha mehrmals mit Alkohol von 0,81 spec. Gewicht digerirt, so erhält man beim Verdunsten des Alkohols ein Gemisch von mehren Harzen, welches sich zum grössten Theil in kaltem Aether löst. Das weisse Pulver, welches sich nicht löst, nennt Arppe das α Harz der Gutta Percha. Es ist in Alkohol von 0,81 spec. Gew. schwer löslich und setzt sich aus solcher Lösung beim Verdunsten in undeutlichen Krystallblättern ab, die erst bei höherer Temperatur (+200?) schmelzen, aber dabei sich zersetzen und Producte geben, die mit leuchtender und russender Flamme brennen.

Die oben erwähnte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine klebrige Masse, die lichtgelbbraun, halbflüssig und mit einem pulverigen Körper untermischt ist. Bei Behandlung dieser Masse mit kochendem wasserfreien Alkohol löst sie sich völlig, mit Ausnahme des Pulvers, welches eine Verbindung des δ Harzes mit Kalkerde zu sein scheint. Die Alkohollösung enthält zwei Harze, welche nach dem Verdunsten des Alkohols als klebrige Masse mit beigemischten Krystallen zurückbleiben. Durch kalten wasserfreien Alkohol kann das leichter lösliche nicht krystallisirende von dem krystallisirenden β Harz geschieden werden. Letzteres schiesst aus der Harzlösung in Alkohol in nadelförmigen eine halbe Linie langen Prismen an, die beim Uebergiessen mit Alkohol glanzlos werden, zu Pulver zerfallen und sich dann lösen. β Harz schmilzt bei +125°, erstarrt zu einer farblosen, glasähnlichen Masse; seine alkoholische Lösung reagirt nicht sauer und wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; seine ätherische Lösung treibt aus kohlensaurem Kali keine Kohlensäure aus. Es besteht aus $C_{40} H_{62} O_6$.

Von ihm lässt sich das eingemengte γ Harz durch kalten wasserfreien Alkohol ausziehen, worin letzteres sehr leicht sich löst, aber auch den Alkohol so fest bindet, dass derselbe nur bei 100—110° davon getrennt werden kann. Es ist klebrig,

schmilzt bei $+50^0$ und ist dann lichtgelbbraun, färbt sich aber an der Luft dunkler. In Wasser verliert es allmählich seine Klebrigkeit und verwandelt sich in weisse Flocken, die schwerlöslich in Alkohol sind. Es giebt mit essigsaurem Bleioxyd eine lichtbraune, butterweiche Fällung, die bei 100^0 schmilzt. Seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{62}O_3$.

Wenn Gutta Percha nach der Behandlung mit Alkohol von 0,81 spec. Gew. mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. gekocht, die Lösung verdunstet und deren Rückstand mit kaltem Wasser behandelt wird, so löst sich im Aether das δ Harz und bildet beim Verdunsten des Aethers einen klebrigen Rückstand, der beim Erkalten aus einer alkoholischen Lösung in farblosen Körnern sich absetzt und bei $+175^0$ schmilzt. δ Harz ist leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in kaltem wasserfreien Alkohol, wird durch Bleizucker nicht gefällt und besteht aus

$C_{40}H_{48}O_8$ *).

Der in Alkohol lösliche Theil der Gutta Percha beträgt 13 p. C., der in Alkohol unlösliche Theil, welcher aus einer Mengung des ε nnd ζ Harz besteht, ist in Aether löslich bis auf eine geringe Menge eines fremden Körpers. Durch Aether wird Gutta Percha völlig gelöst, namentlich wenn er frei von Alkohol ist; war aber Gutta Percha vorher mit Alkohol behandelt, so löst sie sich nicht in Aether. Aeusserlich wird die Gutta Percha durch Aether anfangs schleimig, dann gelatinös durch die ganze Masse und die Lösung geschieht, selbst in der Wärme, nur schwierig. Um das ε und ζ Harz darzustellen, löst man am besten Gutta Percha in warmen Aether, verdunstet den letztern und zieht durch Alkohol die andern Harze aus, dann bleiben ε und ζ Harz zurück.

ε Harz ist leichter löslich in Aether als ζ Harz, es lässt sich daher aus den ersten Quantitäten Aether, womit das Gemisch behandelt wird, erhalten. Es ist ein schneeweisses Pulver, schmilzt bei $+55^0$, bildet beim Erkalten eine hellgelbe spröde Masse, wird aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Alkohol ausgefällt, löst sich jedoch, obwohl nur unbedeutend, auch in kochendem Alkohol. Nach der Analyse besteht es aus $C_{40}H_{62}O_{10}$,

---

*) Arppe äussert die Ansicht, dass dieses Harz vielleicht ein während der Behandlung entstandenes Umwandlungsproduct sein könnte.

ζ Harz bildet eine weisse, etwas weiche, doch brechbare, schwer pulverisirbare Masse. Es schmilzt bei +40° und ist dann gelbbraun, klebrig, in Fäden ausziehbar. Bei 100—110° ist es braun, nach dem Erkalten ziegelroth, glanzlos und ähnelt der rohen Gutta Percha, deren Hauptbestandtheil es ausmacht. Es ist fast unlöslich in kaltem Aether, und sehr unbedeutend in kochendem Alkohol. Die Analyse ergab seine Zusammensetzung nahe zu $C_{40}H_{62}O$.

Beim Uebergiessen dieser zwei Harze mit concentrirter Salpetersäure entzünden sie sich, mit schwacher Salpetersäure oxydiren sie sich weniger heftig, unter den Endproducten der Oxydation ist Oxypicrinsäure. Wird das Harzgemisch mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so wird es braun, ohne sich zu lösen.

Bei der trocknen Destillation der Gutta Percha erhält man ganz andere Producte als bei der des Caoutschoucs, Arppe wird sie später untersuchen.

Die Formeln für die Harze können nicht als zuverlässig angesehen werden, da keine Verbindungen der Harze dargestellt, also die atomistischen Zusammensetzungen nicht controlirt werden konnten.

XXXIII.
Ueber die Einwirkung des Cyans auf das Diplatosamin.

Von

Buckton.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XIX. p. 393.*)

Das eigenthümliche Verhalten des Anilins, Toluidins und anderer organischer Basen gegen das Cyan hat Buckton veranlasst, einige Versuche über die Einwirkung des Cyans auf eine nicht flüchtige Base, auf das Diplatosamin (die erste Base Reiset's) anzustellen, das sich in vielen Beziehungen als eine den flüchtigen Alkaloïden analoge Ammoniakbase betrachten lässt. Das Cyan wird von einer wässerigen Lösung von Diplatosamin absorbirt und nach Verlauf von einiger Zeit setzt sich

aus der Flüssigkeit eine gelblich weisse, krystallinische Substanz ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Diese Substanz erscheint in farblosen, kleinen Krystallen, welche unter dem Microskope hexagonale Tafeln darstellen. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sie sich von selbst, brennt wie Schwamm und hinterlässt als Rückstand schwammiges Platin. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt sie Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Substanz wird durch die Formel:

$$PtNH_3Cy$$

ausgedrückt. Sie ist identisch mit dem Salze, das Reiset durch die Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Diplatosamin erhielt und von diesem Chemiker als das blausaure Salz der zweiten Base, des Platosamins

$$\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N, CyH \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_6\\Pt\end{matrix}\right\}N, Cy$$

betrachtet wird.

Buckton hat gefunden, dass diese Verbindung sehr leicht auf folgende Weise erhalten werden kann. Man setzt Cyankalium zu chlorwasserstoffsaurem Diplatosamin (das man direct durch die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten hat). Es bildet sich sogleich ein Niederschlag von cyanwasserstoffsaurem Platosamin, das durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Cyan auf die Reiset'sche Base nicht wie auf das Anilin und Toluidin einwirkt, sondern dass dasselbe Wasser zersetzt, Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure bildet. Die erstere Säure wirkt auf das Diplatosamin ein und erzeugt Ammoniak, Wasser und cyanwasserstoffsaures Platosamin, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$PtH_6N_2O, HO + CyH = PtH_3N . Cy + NH_3 + 2HO.$$

Die entstandene Cyansäure zersetzt sich in Kohlensäure und in Ammoniak.

Wenn man eine Lösung von cyanwasserstoffsaurem Platosamin mit salpetersaurem Silberoxyde fällt, so erhält man einen weissen Niederschlag, und in Lösung bleibt salpetersaures Diplatosamin. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(PtH_3NCy) + AgNO_6 = PtH_6N_2 . NO_6 + AgPtCy_2.$$

Die Bildung des Silberplatincyanürs und die des salpetersauren Diplatosamins unter diesen Umständen scheint anzudeuten, dass die Constitution des Salzes PtH_3N, Cy, das man bisher als die Cyanverbindung des Platosamoniums oder als cyanwasserstoffsaures Platosamin betrachtete, auf andere Weise ausgedrückt werden muss. Wenn man nämlich die Formel $PtNH_3Cy$ verdoppelt, so erhält man, indem man zu den beiden Molekülen Cyan ein Molekül Platin setzt, eine binäre Verbindung, die aus einem Aequivalent Cyanplatin und aus einem Aequivalent Diplatosamonium besteht:

$$2(PtH_2NCy) = PtH_6N_2 . PtCy_2.$$

Das Cyanplatin $PtCy_2$ ist das Radikal, das in den von Gmelin entdeckten Platincyanüren enthalten ist.

Buckton hat durch Darstellung der fraglichen Verbindung diese Hypothese zur Gewissheit erhoben. Zu diesem Zwecke sättigte er das Diplatosamin mit der Platincyanwasserstoffsäure Gmelin's, und erhielt ein Salz, das von dem cyanwasserstoffsauren Platosamin Reiset's nicht unterschieden werden konnte.

XXXIV.

Ueber einige neue schwefelhaltige organische Verbindungen.

Von

G. Chancel.

(*Compt. rend. XXXII. p. 642.*)

Meine neuesten Untersuchungen über eine neue Classe von Aethern,*) veranlassten mich, darauf die interessanten schwefelhaltigen organischen Verbindungen vorzunehmen, die unter dem Namen der xanthogensauren Salze bekannt sind. Bekanntlich entstehen diese Körper durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Lösung von Kali in Alkohol. Verbindungen derselben Art, in welchen aber der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist, wurden auf gleiche Weise von Dumas und

---

*) S. d. Journ. 53, 111.

Péligot erhalten, indem sie anstatt des Schwefelkohlenstoffs Kohlensäure verwendeten.

Zieht man die Analogie der chemischen Wirkung zwischen Alkohol und Mercaptan in Betracht, so war zu erwarten, dass die vorstehenden Reactionen auch auf den letztgenannten Körper Anwendung finden würden. Man müsste dann zwei parallele Reihen von xanthogen- und ätherkohlensauren Salzen erhalten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Wasser	$(HH)O$
Alkohol	$C_2H_4(HH)O$
Kaliumalkohol	$C_2H_4(HK)O$
ätherkohlensaures Salz	$CO_2, C_2H_4, (HK)O$
xanthogensaures Salz	$CS_2, C_2H_4(HK)O$

Schwefelwasserstoff	$(HH)S$
Mercaptan	$C_2H_4(HH)S$
Kaliummercaptan	$C_2H_4(HK)S$
Einfach geschwefeltes ätherkohlens. Salz	$CO_2, C_2H_4(HK)S$
Dreifach geschwefeltes ätherkohlens. Salz	$CS_2, C_2H_4(HK)S$

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen auf die vollkommenste Weise. Die den xanthogensauren Salzen entsprechenden Verbindungen werden auf folgende Weise dargestellt. Man stellt zuerst nach den bekannten Methoden reines Mercaptan dar und behandelt dasselbe darauf in einer tubulirten Retorte mit Kalium. Es tritt eine heftige Reaction ein und es erzeugt sich ein weisses Salz (Kaliummercaptan), das man mit einer entsprechenden Menge von Schwefelkohlenstoff zusammenbringt. Beide Körper verbinden sich unter Wärmeentwickelung und man erhält ein weisses in Alkohol und Wasser lösliches Salz, nämlich *dreifach geschwefeltes ätherkohlensaures Kali.* Durch doppelte Zersetzung erhält man mit demselben eine Reihe von Reactionen, die den von Zeise bei den xanthogensauren Salzen beobachteten analog sind. Diese Verbindung fällt Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gelb. Diese Niederschläge verändern sich in der Wärme schnell und geben zur Bildung von Schwefelmetallen Veranlassung. Das Kalisalz ist besonders in dieser Beziehung interessant; es zersetzt sich nämlich schon bei 100° in Kaliumpentasulfuret und in ein Oel, das nach seinen Hauptcharacteren zu urtheilen, ätherisches Knoblauchöl zu sein scheint. Die Re-

action, durch welche dasselbe entsteht, wäre ausserordentlich einfach, denn:

$$\underbrace{2C_2H_5KS_3}_{\text{Dreifach geschwefeltes ätherkohlens. Kali.}} = \underbrace{C_6H_{10}S + K_2S_5}_{\text{Knaublauchöl.}}$$

Ich behalte mir übrigens vor, durch die Analyse die Identität zu bestätigen.

Der durch schwefelsaures Kupferoxyd in dem Kalisalz erzeugte Niederschlag ist ein Kupferoxydulsalz, dessen Bildung mit der eines ähnlichen, schon von Zeise beobachteten Productes begleitet ist. Letzteres Product hält Gerhardt mit dem von Desains aus dem Jod und dem xanthogensauren Kali erhaltenen Körper für identisch:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_2S_4}_{\text{Körper von Zeise und Desains}} \qquad \underbrace{C_6H_{10}S_6}_{\text{Neuer Körper.}}$$

Wenn man das Kaliummercaptan in Alkohol löst und durch die Lösung einen Strom Kohlensäuregas leitet, so erhält man das einfach *geschwefelte ätherkohlensaure Kali.* Dieses Salz hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften einer Verbindung, die von Debus schon beim Behandeln des Xanthogensäureäthers mit Kali erhalten worden ist. Meine Darstellungsart ist vortheilhafter und kürzer als die des erwähnten Chemikers.

Die im Vorstehenden in der Kürze angeführten Resultate füllen also die Lücken aus, die sich noch in der Reihe der Kohlensäureäther befanden. Ietzt kennt man alle Aethersäuren und alle der gewöhnlichen oder der Sulfo-Kohlensäure entsprechenden neutralen Aether:

$$Et = C_2H_5$$

Aethersäure.	Neutrale Aether
$CO_3,(EtH)$ (Dumas u. Péligot)	CO_3,Et_2 (Ettling)
$CO_2S(EtH)$ (Debus u. Chancel)	CO_2SEt_2 (Debus)
$COS_2(EtH)$ (Zeise)	COS_2Et_2 (Zeise)
$CS_3(EtH)$ (Chancel)	CS_2Et_3 (Löwig u. Schweizer)

Die den vorstehenden Körpern homologen Verbindungen werden sich auch leicht aus der Methyl- und Amylreihe darstellen lassen.

XXXV.
Ueber das Propion, das Aceton der Propionsäure.

Von
R. T. Morley.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XIX. p. 391.*)

Es ist bekannt, dass Fremy bei der trocknen Destillation des Zuckers, der Stärke und des Gummis mit Kalk unter anderen Producten eine ölartige, flüchtige Flüssigkeit erhielt, welche er mit dem Namen *Metaceton**) bezeichnete und deren Zusammensetzungen durch die Formel $C_6H_5O = 2$ Vol. Dampf ausdrückte.

Bei seinen Untersuchungen über die Acetone sprach zuerst Chancel die Ansicht aus, dass das Metaceton Fremy's nichts anderes als das Aceton der von Gottlieb entdeckten Propionsäure (Metacetonsäure) sein möchte, und schlug vor, ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{10}O_2 = 4$ Vol. Dampf auszudrücken. Diese Ansicht stützt sich hauptsächlich auf eine Beobachtung Gottlieb's, nach welcher das Metaceton unter dem Einflusse oxydirender Agentien in Metacetonsäure übergeht.

Bedenkt man andrerseits, dass der Siedepunkt des Metacetons Fremy's (84°) sich beträchtlich von dem Siedepunkt unterscheidet, der sich durch Berechnung aus der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ (100°) folgern lässt, dass ferner Cahours unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes eine Substanz fand, deren Zusammensetzung genau der Formel Fremy's entsprach, so kann man sich einiger Zweifel über die Identität des Metaceton Fremy's mit dem Aceton der Propionsäure nicht erwehren. Um diese Zweifel zu heben, stellte Morley einige Versuche mit dem Propion an. Er stellte diese Substanz durch Destillation des propionsauren Baryts dar. Bei der trocknen Destillation lieferte dieses Salz zurückbleibenden kohlensauren Baryt und eine braune überdestillirende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Ge-

*) Vergl. R. Schwarz: Ueber die Producte der trocknen Destillation des Zuckers mit Kalk; d. Journ. L. p. 374.

ruche. Der Siedepunkt dieser durch fractionirte Destillationen gereinigten Flüssigkeit liegt bei 100°. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_{10}O_2 = 4$ Vol. Dampf ausgedrückt.

Diese Flüssigkeit ist also das wirkliche *Propion* oder *Propionaceton*. Im reinen Zustande erscheint sie als farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruch; es ist leichter als Wasser und löst sich darin nicht auf. In Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich; es lässt sich leicht entzünden und brennt mit blassblauer Flamme, ohne Kohle abzusetzen. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt 16° höher als der des Metacetons Fremy's und stimmt genau mit dem theoretischen Siedepunkt überein. Dieser Umstand, so wie die Differenzen in der Analyse entfernen die Hypothese, die man in Bezug auf die Identität beider aufgestellt hat.

Morley führt schliesslich einige Versuche über die Oxydation des Propions mit Salpetersäure an. Wenn man Propion in kleinen Quantitäten in rauchende Salpetersäure einträgt, so findet eine reichliche Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen statt. Nach beendigter Reaction mischt man die Flüssigkeit mit Wasser und unterwirft das Gemisch der Destillation. Die destillirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt. Der entstandene Niederschlag von propionsaurem Silberoxyd wurde analysirt. Der Verf. konnte bei dieser Reaction weder die Bildung von Essigsäure, noch die von Propionsäure bemerken. Die Umwandlung des Propions in Propionsäure ist aber ein Argument zu Gunsten der verdoppelten Formel $2CnHn = 2O$, durch welche man heutzutage die Zusammensetzung der Acetone ausdrückt.

XXXVI.

Ueber die organischen Basen.

Von

Theodor Wertheim.

(*Journ. d. Pharm. et de Chim.. XIX. p. 388.*)

Bekanntlich erhielt man bei der Destillation des Narcotins mit Kali eine Ammoniakbase, die dritte in der Reihe, die bis

jetzt nicht künstlich dargestellt werden konnte. Diese Base wurde mit dem Namen *Propylamin* bezeichnet und ihre Zusammensezzung durch die Formel $C_6H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ ausgedrückt. Wertheim hat nun in der letzten Zeit eine vortheilhafte Darstellungsmethode dieser Substanz entdeckt. In grosser Menge erhält man sie bei der Destillation der Heringslake mit Kali. Das Product der Destillation wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Es löst sich chlorwasserstoffsaures Propylamin auf, während als Rückstand Salmiak bleibt. Im reinen Zustande ist dieses Salz in Wasser und Alkohol leicht löslich und sehr zerfliesslich.

Bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über das Narcotin entdeckte Wertheim zwei Basen, die sich zu dem Narcotin Blyth's $C_{46}H_{25}NO_{14}$ verhalten, wie das Methylamin und Propylamin zum Aethylamin. Diese Körper sind das *Methylnarcotin* und *Propylnarcotin*. Die erste dieser Basen $C_{44}H_{23}NO_{14}$ giebt beim Behandeln mit Aetzkali Methylamin, die zweite $C_{48}H_{27}NO_{14}$ giebt unter denselben Umständen Propylamin. Wertheim glaubt, dass das Narcotin Blyth's unter der Einwirkung der Alkalien Aethylamin geben wird.

XXXVII.

Untersuchungen über die Vegetation unter dem Wasser lebender Pflanzen.

Von

Cloëz und **Gratiolet.***)

(*Ann. d. Chim. et de phys. XXXII. p. 41.*)

Bonnet stellte gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zahlreiche Versuche über die Bestimmung der Blätter an; er machte unter anderen die Beobachtung, dass die Blätter von

---

*) Ein kurzer Auszug dieser Arbeit aus dem Compt. rend. befindet sich schon in d. Journ. LII. p. 275. D. Redact.

Vegetabilien, wenn sie in das Wasser gebracht werden, sich, besonders dem Sonnenlichte ausgesetzt, an ihrer unteren Seite mit Luftblasen bedecken. Diese Beobachtungen führten jedoch nur zu ungenauen Interpretationen über die Natur dieser interessanten Erscheinung; sie blieben unfruchtbar bis zu dem Augenblicke, in welchem Priestley die Entdeckung machte, dass die Pflanzen mit dem Vermögen begabt seien, der durch die Respiration der Thiere oder durch die Verbrennung einer Kerze veränderten Luft ihre ursprüngliche Reinheit zurückzugeben. Diese Beobachtung, welche den Menschen eine der schönsten Harmonien in der Natur enthüllte, wurde mit Enthusiasmus aufgenommen. Diese grosse Entdeckung blieb jedoch bis zu einem gewissen Grade Hypothese. Priestley war nämlich in den Resultaten seiner Versuche auf gewisse Widersprüche gerathen, welche für ihn nicht zu beseitigen waren.

Ingenhouss, ein Bewunderer der Entdeckungen Priestley's unternahm es, das Paradoxon zu beseitigen; er stellte zahlreiche Versuche an, in welchen er gewissermaassen Bonnet mit Priestley zu vereinigen suchte. Auf diese Weise gelang es ihm nachzuweisen, dass die von Priestley entdeckte reinigende Eigenschaft nur den grünen Theilen der Pflanzen angehöre und nur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erfolge. Er nahm ausserdem an, dass die Pflanzen, wenn sie nicht unter diesen Bedingungen stehen, die Luft nicht nur nicht verbessern, sondern vielmehr verschlechtern.

Zur Vervollständigung dieser schönen Untersuchungen erschien es nothwendig zu untersuchen, vermittelst welcher geheimnissvollen Processe diese Phänomene vor sich gehen; es blieb zu erforschen, ob die dem Sonnenlichte ausgesetzten Pflanzen aus der veränderten Luft etwas aufnehmen oder an dieselbe etwas abgeben. Senebier unternahm es, dieses Problem zu lösen; er wies durch zahlreiche Versuche nach, dass die grünen Pflanzentheile die durch die Verbrennung einer Kerze oder durch die Respiration der Thiere verunreinigte Luft dadurch verbesserten, dass sie aus derselben Kohlensäure aufnehmen und dafür Sauerstoff abgeben. Die Natur des Phänomens war also erklärt. Noch blieb aber zu untersuchen übrig, in welcher Beziehung dieses Phänomen zu den Lebensfunctionen der Pflanze stünde. Th. v. Saussure versuchte zu bestimmen, welche Beziehung

zwischen dem Volumen des absorbirten Kohlensäuregases und dem des abgegebenen Sauerstoffs stattfindet; bei den Versuchen dieses Physikers war das Volumen des entwickelten Sauerstoffs stets kleiner als das der absorbirten Kohlensäure; der Antheil des in der Pflanze zurückgehaltenen Sauerstoffs war aber in dem ausgeathmeten Product durch ein fast gleiches Volumen Stickgas ersetzt.

Die Resultate der Versuche Saussure's veranlassten diesen Physiker zu der Annahme, dass aller entwickelte Sauerstoff von der absorbirten Kohlensäure herrühre, dass aber ein Theil des Sauerstoffs diese Säure von der Pflanze assimilirt werde. Saussure nahm ferner an, dass constant Stickstoff ausgehaucht werde und dass dieser Stickstoff von der Pflanzensubstanz herrühre.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass Saussure in der Geschichte dieser Erscheinung dem Wasser keine Betheiligung zuschrieb. Boussingault war der erste, welcher dieses Element in die Discussion der Frage einführte.

Den Ansichten dieses Chemikers zufolge kann der durch die Pflanze ausgegebene Sauerstoff durch die gemeinschaftliche Zersetzung der Kohlensäure und des Wassers entstehen. Boussingault hat ferner durch genaue Versuche nachgewiesen, dass gewisse Pflanzen und namentlich gewisse Leguminosen aus der Atmosphäre einen Theil Stickstoff aufnehmen und assimiliren können.

Die Ernährung der Pflanzen ist sicher einer der interessantesten Punkte ihrer Geschichte. Das Studium der Untersuchungen, die wir im Vorstehenden in der Kürze angeführt haben, veranlasste uns, einige der angestellten Versuche zu wiederholen. Als wir im Laufe unserer Versuche einige unter dem Wasser lebende Pflanzen in natürlichem Wasser, das Kohlensäure gelöst enthielt, dem Sonnenlichte aussetzten, bemerkten wir nicht ohne Erstaunen, dass diese Pflanzen unter dem Einflusse des Sonnenlichtes eine bedeutende Menge Sauerstoff entwickelten. Diese Sauerstoffentwickelung, welche bei den in der Luft lebenden Pflanzen fast unmerklich ist und nur durch die Analyse nachgewiesen werden kann, ist hier sehr deutlich zu bemerken. Die verschiedenen Phasen liessen sich leicht verfolgen, das Auge nahm die geringsten Zufälle wahr und ein Irrthum war nicht

möglich, da sich bei unseren Versuchen gesunde Pflanzen in den normalen Bedingungen ihrer Existenz befanden. Diese Pflanzen verschafften uns also eine Gelegenheit, mit der grössten Wahrscheinlichkeit eines genauen Resultates die merkwürdigen Versuche von Bonnet, Priestley, Ingenhouss, Senebier und Saussure zu wiederholen. Wir stellten diese Versuche im Museum d'histoire naturelle in dem Laboratorium Chevreuls und unter dessen Leitung an.

Wie es häufig bei dieser Art von Versuchen vorkommt, aus den zuerst aufgestellten Fragen entstehen neue und der Horizont erweitert sich dem Auge des Forschers immer mehr und mehr. Daher ist es denn auch bei unseren Versuchen gekommen, dass dieselben noch keineswegs beendigt sind. Im Laufe der Untersuchung haben wir aber einige Beobachtungen gemacht, welche der Beachtung der Physiologen werth zu sein scheinen; wir stehen daher nicht an, dieselben zu veröffentlichen.

Wenn man einige Blätter einer unter dem Wasser lebenden Pflanze, wie von *Potamogeton* oder *Naias* z. B. in einem langen Probirglase, das mit Kohlensäure gesättigtes Wasser enthält, umgekehrt in ein Gefäss mit Wasser stellt, und den Apparat dem Sonnenlichte aussetzt, so sieht man augenblicklich von der Oberfläche der Blätter eine grosse Menge von kleinen Bläschen sich entwickeln, die aus fast reinem Sauerstoffgase bestehen. Dieser Apparat ist so einfach und bequem, dass man vermittelst desselben die Erscheinung der Reduction der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile leicht zeigen kann; er ist aber nicht genügend, wenn man mit Genauigkeit die verschiedenen Umstände, unter denen die Erscheinung vor sich geht, ersehen will.

Der von uns zu den meisten unserer Versuche angewendete Apparat zeigt grosse Vortheile, obgleich er ebenfalls sehr einfach ist. Er besteht aus einer Flasche von weissem Glase von 4—10 Liter Capacität, das sorgfältig durch einen zweimal durchbohrten Kork, durch welchen zwei Röhren gehen, verschlossen ist. Die eine dieser Röhren ist gerade und geht bis auf den Boden des Gefässes, sie dient zur Erneuerung der Flüssigkeit in dem Innern des Gefässes.

Die zweite Röhre ist gebogen und wird zum Auffangen des Gases benutzt; ihr in die Flasche reichendes Ende mündet in

die Spitze eines in die untere Fläche des Korkes eingeschnittenen Hohlkegels.

Diese Vorrichtung hat zum Zweck, die kleinsten Mengen des ausgegebenen Gases zu bestimmen, das man dadurch austreibt, dass man etwas Wasser in die zweite Röhre giesst.

Mit dem so vorgerichteten Apparat stellten wir einen vorläufigen Versuch an, dessen Resultate den Beweis liefern können, mit welcher Schnelligkeit Wasserpflanzen Kohlensäure zu zersetzen im Stande sind.

Den 3. September 1848 bei schönem Wetter, als das Thermometer 21° im Schatten zeigte, stellten wir mit sechs Stengeln des *Potamogeton perfoliatum,* die denselben Tag in der Seine gesammelt und in Wasser aufbewahrt worden waren, Versuche an. Die Totallänge dieser Stengel betrug 3,45 Meter; sie hatten 143 Blätter und nahmen ein Volumen von 160 Kubikcentimetern ein.

Diese Stengel wurden in ein Gefäss gebracht, das sechs Liter gewöhnliches, mit Kohlensäure gesättigtes Gas enthielt. Der Apparat wurde, nachdem er wie oben vorgerichtet worden war, dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Zersetzung fing sogleich an und wir sahen eine unzählige Menge kleiner Bläschen nach dem oberen Theil des Gefässes steigen, welche durch das Entwickelungsrohr entwichen. Der Versuch wurde fünf Stunden lang denselben Tag und einen Theil des folgenden Tages fortgesetzt. Das Wasser im Gefäss wurde im Anfange des nächstfolgenden Tages erneuert.

Das von den Stengeln ausgebene Gas wurde aufgefangen. In dem Maasse, als die Probirgläser sich anfüllten, wurde das in ihnen enthaltene Gas in eine grosse graduirte Glocke geleitet. Nach Beendigung des Versuches, der ungefähr zehn Stunden währte, betrug das Volumen des ausgegebenen Gases bei 15° Temperatur und 761 Millimeter Barometerstand 2,35 Liter, was ungefähr das Funfzehnfache vom Volumen der dem Versuche unterworfenen Pflanze ausmacht.

Das bei diesem Versuche erhaltene Gas hatte alle Eigenschaften des Sauerstoffs; es enthielt jedoch eine gewisse Menge Stickstoff beigemengt und ausserdem etwas Kohlensäure. Behufs der Analyse brachten wir ein bestimmtes Volumen in eine Röhre,

welche eine concentrirte Kalilösung enthielt. Nachdem die Kohlensäure absorbirt war, wurde der Gasrückstand mit Kupferblech zusammengebracht, das sich in mit einer gleichen Menge Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure befand. Nach Verlauf einiger Stunden war aller Sauerstoff absorbirt; um aber sicher zu sein, dass die Absorption vollständig vor sich gegangen sei, warteten wir 12 Stunden, ehe wir das Volumen des zurückgebliebenen Gases bestimmten, das nur aus reinem Stickstoff bestand.

Nach dieser für unseren Zweck hinlänglich genauen Methode, fanden wir, dass 100 Theile des von der Pflanze ausgegebenen Gasgemenges folgende Gase enthielten:

Sauerstoff	87,500
Stickstoff	11,25
Kohlensäure	1.25
	100,00

Dieser vorläufige, öfters und zwar immer mit ähnlichen Resultaten wiederholte Versuch enthüllte uns mehrere constante Thatsachen, nämlich: 1) den Einfluss der Intensität des Lichtes; 2) den Einfluss der Temperatur, und 3) die Bildung eines Gasgemenges, dessen Quelle aufgefunden werden musste. Wir wurden 4) veranlasst, den Einfluss der umgebenden Mittel auf die Bildung dieses Phänomens zu ermitteln. Aus diesen Thatsachen entstehen einige Fundamentalfragen, welche wir nach einander zu lösen versuchen wollen.

Einfluss des Lichtes.

Der Einfluss der Intensität des Sonnenlichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure war schon bei unseren ersten Versuchen deutlich zu bemerken; der Schatten einer kleinen Wolke, die über die Sonne hinwegzieht, ist hinreichend, um die Gasentwickelung zu schwächen; nachdem die Wolke verschwunden ist, tritt die Entwickelung plötzlich wieder mit der früheren Stärke ein. Wir versuchten dieser Beobachtung durch einen Versuch grössere Schärfe zu geben, der darin besteht, die Einwirkung des directen Sonnenlichtes mittelst eines Schirmes zu unterbrechen. Die Entwickelung lässt alsbald nach und verschwindet fast gänzlich; dieser Uebergang ist um so mehr markirt, je brennender die Sonne und je reiner der Himmel ist. Sobald der Schirm entfernt wird, nimmt die Gasentwickelung ihre frühere Stärke an; die Einwirkung des Sonnenlichtes ist demnach eine fast augenblickliche.

Die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen hört im zerstreuten Lichte nicht vollständig auf, sie wird nur schwächer. In der vollkommenen Dunkelheit geht sie nicht vor sich.

Die Resultate, welche wir mit Pflanzen im Dunkeln erhielten, stimmen nicht mit denen der Versuche von Ingenhouss überein. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Pflanzen im Dunkeln Kohlensäure ausathmen und dadurch die Luft verunreinigen.

Unsere mit Wasserpflanzen angestellten Versuche führten aber zu einem durchaus entgegengesetzten Resultate.

Diese Versuche sind leicht zu wiederholen. Unsere Apparate bestanden in Glasgefässen von 4 Litern Capacität, deren Mündung sehr genau geschliffen war, damit ein Glasstöpsel vollkommen schloss. Diese Gefässe waren mit lufthaltigem destillirten Wasser angefüllt, enthielten aber keine Kohlensäure. Die zu den Versuchen bestimmten Pflanzen wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen und darauf in die Gefässe gebracht; letztere sodann mit dem gefetteten Glasstöpsel verschlossen.

Wir unterwarfen fünf verschiedene Pflanzen zu gleicher Zeit dem Versuche, nämlich: *Potamogeton perfoliatum, Potamogeton crispum, Ceratophyllum submersum, Myriophyllum spicatum* und endlich *Naias maxima.*

Nachdem die Apparate so vorgerichtet waren, wurden die Glasgefässe an einen vollkommen finstern Ort gebracht; nach Verlauf von vierundzwanzig Stunden wurde das Wasser in einem jeden der Glasgefässe vermittelst Barytwasser geprüft und nicht die geringste Spur von Kohlensäure gefunden.

Die Apparate blieben noch acht Tage lang im Dunkeln; der Versuch wurde gegen Ende Juli 1848, bei einer mittleren Temperatur von 17—18^0, d. h. bei einer Temperatur, welche für die Vegetation der Pflanzen sehr günstig ist, angestellt. Jeden Tag wurde das Wasser in den Gefässen auf Kohlensäure geprüft, aber nicht die geringste Menge derselben gefunden.

Es war demnach bewiesen, dass die Wasserpflanzen im Dunkeln keine Kohlensäure abgeben. Nimmt man die Genauigkeit der Versuche von Ingenhouss und von Saussure an, die wohl nicht zu bezweifeln ist, so finden wir zwischen den Resultaten dieser Versuche und den unsrigen Widersprüche, welche durch weitere Versuche jedoch zum Verschwinden ge-

bracht werden können. Es ist in der That wahrscheinlich, dass die im Dunkeln von den in der Luft lebenden Pflanzen ausgegebene Kohlensäure, nicht direct durch einen Act entsteht, welcher der Respiration der Thiere ähnlich ist, durch eine Verbrennung des Kohlenstoffs der Pflanze durch Sauerstoff, sondern dass dieselbe vielmehr aus den von der Pflanze absorbirten Flüssigkeiten herrühre; mag nun die Pflanze fortwährend aus dem Boden kohlensäurehaltiges Wasser aufnehmen, oder mag sie, nachdem sie aus dem Boden entfernt worden ist, in ihren Zellen eine grosse Menge mit Kohlensäure gesättigtes Wasser enthalten, welche sich durch die Absorption eines neuen Gases, wie diese bei einigen Versuchen Saussure's stets zu finden war, entwickelt.

Im Dunkeln entwickeln demnach die Wasserpflanzen mit lufthaltigem Wasser zusammengebracht, keine Kohlensäure. Im Sonnenlichte entwickeln dieselben Pflanzen eine grosse Menge Sauerstoff, die je nach der Intensität des Lichtes und der Quantität der im Wasser gelösten Kohlensäure mehr oder weniger rein ist.

Nachdem wir nun die Einwirkung des Lichtes in Bezug auf seine Intensität hinlänglich geprüft hatten, erschien es uns von Interesse, vergleichungsweise den Einfluss des Lichtes, das durch verschiedengefärbte Gläser gegangen war, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke brachten wir die Apparate, welche die Pflanzen enthielten, unter Glaskästen. Der eine derselben bestand aus ungefärbtem Glase, der zweite aus mattgeschliffenem Glase, der dritte aus hellgelb gefärbtem Glase, der vierte aus Glas, das durch Kupferoxydul roth gefärbt war, der fünfte aus grünem und der sechste aus blauem Glase. Die zu unseren Versuchen angewendeten Glasgefässe hatten zwei Liter Capacität und waren mit gewöhnlichem Wasser angefüllt, das ungefähr die Hälfte seines Volumens an Kohlensäure enthielt.

Wir brachten in jedes Gefäss dieselbe Anzahl gleichkräftige Blätter, welche in Summe dieselbe Oberfläche darboten. Wir wählten deshalb einen Stengel von *Potamogeton perfoliatum*, der ungefähr zwanzig Blätter hatte, schnitten den oberen und den unteren Theil der Pflanze ab, an denen die Blätter ungleich gross sind und nahmen nur den mittleren Theil, an welchem die Blätter ziemlich gleiche Oberfläche haben; wir nahmen zwölf

solcher Theile und zerschnitten sie auf die Weise, dass jedes Blatt an einem Stengelabschnitt von 0,02 Meter Länge sass und brachten in eine jede der sechs Flaschen ein Blatt von jedem Stengel.

Jedes Gefäss enthielt also im Ganzen zwölf Blätter, und diese Blätter gehörten zugleich allen angewandten Stengeln an. Diese Vorsichtsmaassregeln waren unerlässlich, da wir kein anderes ausführbares Mittel kannten, um die Oberfläche und die vitale Beschaffenheit der angewandten Pflanzen möglichst gleichmässig zu machen. Jedes Glasgefäss wurde darauf mit einem mit zwei Röhren versehenen Korke verschlossen; die eine Röhre war so weit, dass ein Weingeist-Thermometer hineingebracht werden konnte; sie ging bis auf den Boden des Gefässes. Die zweite Röhre war mit Wasser gefüllt und so gebogen, dass das entwickelte Gas unten in ein mit Wasser angefülltes Probirglas geleitet werden konnte. Auf dem Wasser in der zweiten Röhre befand sich eine Schicht Olivenöl.

Die so vorgerichteten Apparate wurden unter die Glaskästen gebracht und dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden wurde der Versuch unterbrochen und die Temperatur, welche das Thermometer in einem jeden Gefässe angab, notirt. Darauf wurde das Gas in das Probirglas dadurch geleitet, dass durch die zweite Röhre Wasser in den Apparat gegossen wurde. Das Volumen dieses Gases wurde unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes genau bestimmt.

Es blieb uns nur noch die Analyse dieses Gases übrig; zu diesem Zwecke liessen wir die Kohlensäure durch Aetzkali und den Sauerstoff durch Kupferblech bei Gegenwart von verdünnter Chlorwasserstoffsäure absorbiren.

Nachstehende Tabelle

enthält die numerischen Resultate, die wir bei drei zu verschiedener Zeit angestellten Versuchen erhielten.

Dauer des Versuches.	Natur des Glases.	Temperatur des Wassers im Glasgefäss.	Volumen des aufgefangenen Gases bei 0° u. 766 Millimeter.	Zusammensetzung des Gases in 100 Volumentheilen.			Zusammensetzung nach Abzug d. Kohlensäure in 100 Volumtheilen.	
				CO_2	O	N	O	N
Den 29. Juli 1849 von 10 Uhr 45 Minuten bis 2 Uhr.	Farbloses mattes Glas	30,75°	49	20,41	59,08	20,41	74,37	25,63
	Gelbes Glas	31,0°	45	17,77	60,00	22,22	72,97	27,03
	Farbloses durchsicht. Glas	34,50°	30	23,33	48,34	28,33	63,05	36,95
	Rothes Glas	30,75°	22	20,45	43,19	36,36	54,28	45,72
	Grünes „	31,0°	19	18,43	42,10	39,47	51,61	48,39
	Blaues „	29,5°	16	15,63	37,50	46,87	45,62	54,38
Den 2. August 1849 von 10 Uhr 15 Minuten bis 2 Uhr.	Farbloses mattes Glas	35,0°	62	14,53	66,12	14,53	77,36	22,64
	Gelbes Glas	35,50°	56	12,50	66,07	21,43	75,52	24,48
	Farbl. durchsichtiges Glas	42,0°	35	15,71	57,15	27,14	67,80	32,20
	Rothes Glas	34,0°	24	16,66	43,75	39,59	52,50	47,50
	Grünes „	34,7°	22	15,91	43,18	40,91	51,36	48,64
	Blaues „	32,2°	15	13,33	40,00	56,67	46,16	53,84
Den 6. August 1849 von 12 bis 3 Uhr 30 Minuten.	Farbloses mattes Glas	35,8°	110	10,91	70,00	19,09	78,58	21,42
	Gelbes Glas	37,0°	95	10,52	69,47	20,01	77,65	22,35
	Farbl. durchsichtiges Glas	44,6°	86	10,46	54,65	34,89	61,04	38,96
	Rothes Glas	34,5°	43	13,95	48,84	37,21	56,75	43,25
	Grünes „	36,2°	30	16,66	43,34	40,00	52,00	48,00
	Blaues „	33,5°	23	17,39	34,78	47,83	42,10	57,90

Die beiden letzten Spalten dieser Tabelle geben die Zusammensetzung in 100 Theilen des ausgegebenen Gases nach Abzug der Kohlensäure. Wenn man die Zahlen dieser Spalten mit denen vergleicht, welche das Volumen des aufgefangenen Gases ausdrücken, so findet man, dass das in derselben Zeit und für dieselbe Quantität der Pflanze entwickelte Gas von verschiedener Zusammensetzung ist, und dass es um so mehr Sauerstoff enthält, je lebhafter die Reduction der Kohlensäure in den Pflanzen sich zeigt.

Die Zahlen, welche die Volumen des aufgefangenen Gases ausdrücken, geben gewissermaassen den Grad des Einflusses der gefärbten Gläser auf die Lebhaftigkeit des Phänomens an; sie zeigen, dass das Maximum der Einwirkung bei dem mattgeschliffenen ungefärbten Glase stattfindet; nach diesem kommt das gelbe, dann das farblose durchsichtige, das rothe, das grüne Glas, und zuletzt das blaue Glas.

Es könnte nun die Frage entstehen, ob die Temperatur nicht den wesentlichsten Antheil an den eben angeführten Resultaten gehabt hätte. Vergleicht man die Zahlen der dritten Spalte mit denen der vierten, so wird man sich überzeugen, dass dem nicht so ist, denn das Gefäss, das sich unter dem farblosen durchsichtigen Glase befindet, war bei unseren Versuchen stets um einige Grad wärmer, als selbst das Thermometer unter dem mattgeschliffenen Glase anzeigte und doch war das Volumen des aufgefangenen Gases unter dem letzteren Glase grösser als unter dem ersteren.

Man sieht leicht ein, dass, wenn man diese Untersuchungen auf die Luftpflanzen ausdehnt, man aus unseren Versuchen allgemeine Grundsätze für die Construction der Gewächshäuser wird aufstellen können.

Wir können uns jedoch nicht verhehlen, dass diese Versuche nur eine Seite der Frage zu lösen im Stande sind, nämlich die practische Seite; wir hätten derselben gern eine grössere Schärfe dadurch gegeben, dass wir unsere Pflanzen unter den Strahlen des Sonnenspectrums selbst wachsen liessen; wir mussten aber diese Idee wegen der bedeutenden Kosten, welche die Construction eines passenden Apparates verursacht hätte, aufgeben.

Einfluss der Temperatur.

Bonnet schrieb die von den Blättern ausgehende Gasentwickelung der durch die Sonnenstrahlen bewirkten Temperaturerhöhung zu. Unsere Versuche wie die unserer Vorgänger zeigen, dass eine solche Idee eine irrige ist. Nachdem wir aber den Einfluss des Lichtes auf die in Rede stehende Erscheinung nachgewiesen hatten, blieb uns noch der Einfluss der Temperatur zu ermitteln übrig.

Zu diesem Zwecke brachten wir die Apparate, in welchen sich die Pflanzen in kohlensäurehaltigem Wasser befanden, in ein grosses Glasgefäss, das mit Wasser angefüllt war. In diesem Wasser, zu dem etwas Eis gesetzt wurde, konnten sich die Pflanzen leicht abkühlen. Ein Thermometer ging durch den Kork des Apparates und war dazu bestimmt, die geringsten Variationen der Temperatur anzugeben.

Durch Modification der Einwirkung des Eises war es uns leicht, abwechselnd den Einfluss der gesteigerten Temperatur und den Einfluss des Sinkens derselben zu ermitteln.

1. Steigende Temperatur.

Unsere Apparate wurden den 27. August 1848 in die Sonne gestellt; das Wasser der Gefässe war, ehe es dem Lichte ausgesetzt wurde, erst auf die Temperatur von $+ 4^0$ gebracht worden.

Die Gasentwickelung war anfänglich null. Als die Temperatur des Wassers der Apparate sich allmählich steigerte, erschienen bei 15^0 einige Blasen. Die anfänglich sehr schwache Entwickelung wurde immer stärker, je höher die Temperatur sich steigerte und schien bei 30^0 ihr Maximum erreicht zu haben.

Dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt und wir erhielten die Ueberzeugung, dass die Gasentwickelung nicht unter einer gewissen Temperatur beginnt.

2. Abnehmende Temperatur.

Wir brachten das Wasser in den Apparaten auf 30^0 und erniedrigten darauf die Temperatur durch Zusatz von Eis. Die Gasentwickelung trat sogleich ein, liess aber allmählich nach. Wir bemerkten jedoch mit Erstaunen, dass die Gasentwickelung bei 15^0 immer noch mit einer gewissen Lebhaftigkeit fortwirkte und erst bei 10^0 vollständig beendigt war.

Diese Versuche lassen sich im Folgenden zusammenfassen. Die Zersetzung der Kohlensäure durch die dem Sonnenlichte ausgesetzten Wasserpflanzen beginnt in einem Mittel, dessen Temperatur sich von +4° steigerte, nicht unter 15° und scheint bei 30° ihr Maximum zu erreichen; dieselbe Zersetzung geht in einem Mittel, dessen Temperatur von 30° abnimmt, noch bei 14, 13, 12 und 11° vor sich und hört bei 10° auf.

Dieses Factum ist für die Physiologie von grosser Wichtigkeit, wenn man es zu den Beobachtungen Chevreul's über die Circulation und das Aufsteigen des Saftes in den Pflanzen in Beziehung bringt. Dieser Chemiker zog aus seinen Versuchen folgenden Schluss: Sobald durch äussere Ursachen die Bewegung des Saftes in den Pflanzen begonnen hat, fahren die Säfte fort, ungeachtet einer Abnahme der atmosphärischen Temperatur, sich noch eine Zeit lang zu bewegen, nach Verlauf welcher, wenn die äusseren Umstände nicht günstiger für die Vegetation werden, die Bewegung schwächer wird, bis sie, nachdem die ungünstigen Umstände entfernt worden sind, von Neuem beginnt (*Journ. des Savants, Mai 1822 p. 302*).

Wir können hier nicht den Widerspruch mit Stillschweigen übergehen, der zwischen unseren Beobachtungen und einem von Liebig in seiner organischen Chemie angegebenen Factum zu bestehen scheint; dieser Chemiker giebt an, dass während des Winters die grünen Theile der Wasserpflanzen, die sich unter dem Eis befinden, fortwährend reines Sauerstoffgas entwickeln, wenn sie von den Sonnenstrahlen getroffen werden. Wir versuchten während des Winters 1849 mehrere Male diese Beobachtung zu erneuern, doch stets ohne Erfolg. Wir beabsichtigen nicht, die Richtigkeit der von Liebig angegebenen Thatsache in Zweifel zu ziehen, sondern wir glauben, dass über diesen Gegenstand noch Dunkel existirt, das nur durch neue Untersuchungen und neue Beobachtungen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Einfluss der Zusammensetzung des umgebenden Mittels.

Die Kohlensäure ist augenscheinlich die hauptsächlichste und unerlässlichste Bedingung für die Erzeugung des Sauerstoffs durch die Pflanzen. Um die Natur des Phänomens besser studiren zu können, mussten wir dasselbe unter vier verschiedenen Bedingungen

untersuchen, 1) in natürlichem Flusswasser, in welchem ausse Kohlensäure, noch Gase und Salze gelöst sind; 2) in Flusswas ser, aus welchem durch Kochen die Gase ausgetrieben worde sind, das aber noch die Salze enthält und zu welchem ma Kohlensäure gesetzt hat; 3) in lufthaltigem destillirten Wasse zu welchem man etwas Kohlensäure gesetzt hat; 4) in luftfreien destillirten Wasser, zu welchem etwas Kohlensäure gesetzt wor den ist und das folglich weder atmosphärische Luft noch Salze enthält.

Resultate der Vegetation von Wasserpflanzen in fortwährend erneuertem gewöhnlichen Wasser.

Unsere Versuche wurden mit dem schon beschriebenen Apparate angestellt, durch welchen unaufhörlich ein Strom gewöhnlichen Wassers lief. Um Irrthümer zu vermeiden, die durch die Luftblasen, welche durch den Strom in den Apparat geführt werden, entstehen könnten, brachten wir zwischen dem Apparat und dem Reservoir, in welchem sich das Wasser befand, eine zweimal tubulirte Flasche an, die bis auf ein Fünftel mit Wasser angefüllt war. Eine Röhre, die ungefähr 10 Centimeter unter die Oberfläche des Wassers ging, verband das Glasgefäss mit dem Reservoir; eine zweite Röhre, die bis auf den Boden des Gefässes ging, verband letztern mit dem Apparat, in welchem sich die Pflanzen befanden. Mit Hülfe dieser Vorrichtung wurden die Gasblasen, welche durch die erste Röhre mit fortgerissen worden waren, in dem oberen Theile des Gefässes zurückgehalten und nur das Wasser konnte durch die zweite Röhre in den übrigen Apparat gelangen.

Nachdem die Pflanzen unter diese Bedingungen gebracht worden waren, wurde der Versuch sechs Wochen lang mit drei Arten von Pflanzen, nämlich mit *Potamogeton perfoliatum Potamogeton lucens* und *Naias maxima* fortgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit fanden sich die Pflanzen vollkommen gesund und lebenskräftig; sie waren fast eben so gut gewachsen, als wenn sie unter dem Wasser, in welchem sie natürlich leben durch die Wurzeln am Boden befestigt gewesen wären.

In der ersten Zeit wurde das entwickelte Gas aufgefangen und jeden Tag analysirt; das Volumen und die Zusammensetzung des so erzeugten Gasgemenges waren je nach der Intensitä

Lichtes, je nachdem der Himmel rein oder nicht rein und
hr oder weniger nebelig war, für alle dem Versuch unter-
fenen Pflanzen veränderlich. Ein constantes Factum liess
ı jedoch nachweisen, dass nämlich die Quantität des in einer
chen Zeit entwickelten Gases um so grösser und um so
her an Sauerstoff ist, je lebhafter das Licht war. Es geht
is aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Analysen
vor:

Name der Pflanzen.	Zeit des Versuches, in welcher das Gas aufgefangen wurde.	Volumen des aufgefangenen Gases.	100 Theile Gas enthalten dem Volumen nach: Sauerstoff.	Stickstoff.
Naias maxima	1 Tag	138 Kubikcent.	37,68	62,32
	2 —	127 —	36,85	63,15
	5 —	63 —	27,74	72,26
	6 —	116 —	32,65	67,35
	8 —	102 —	31,00	69,00
Potamogeton lucens	1 —	82 —	28,60	71,40
	2 —	74 —	27,28	72,72
	5 —	45 —	26,40	73,60
	6 —	76 —	28,72	71,28
	8 —	61 —	27,30	72,70
Potamogeton perfoliatum	1 —	107 —	36,21	63,79
	2 —	96 —	33,40	66,60
	5 —	54 —	27,00	73,00
	6 —	82 —	29,70	70,30
	8 —	69 —	28,34	71,66

[illegible] Menge des durch die [illegible] sein kann; die [illegible] über die Quelle [illegible] wichtige Frage [illegible] Untersuchungen.

[illegible] *Wasserpflanzen in natürlichem* [illegible] *oder mit etwas* [illegible] *Wasser.*

[illegible] zu unseren Versuchen [illegible] ungefähr 25 Centiliter Koh- [illegible] Maase erneuert, als sich [illegible] Wasser ungefähr stets dieselbe [illegible] diesem Zwecke setzten wir von [illegible] von Luft befreiten Wassers hinzu, [illegible] Menge Kohlensäure enthielt.

[illegible] wir in Gefässe, welche mit [illegible] Wasser angefüllt waren, acht Stengel [illegible], welche zusammen eine Länge [illegible] 184 Kubikcentimeter Wasser ver- [illegible]

[illegible] Tag ging die Gasentwickelung, [illegible] war ziemlich rasch. Den dritten [illegible] die Gasentwickelung sehr in- [illegible] Tage aber liess die Gasentwickelung, ob- [illegible] Wetter schön blieb, nach und wurde endlich [illegible] unmerklich. Nach Ablauf dieser Zeit hatte die [illegible] grünen Farbe der Blätter bedeutend abgenommen; [illegible] Blätter schienen selbst vollständig entfärbt zu [illegible].

[illegible] Gasgemenges [illegible] Tabelle angegeben; [illegible] Verhältnisse von Sauer- [illegible] Gasgemenges. [illegible] ausgegebenen Stick- [illegible]

welche, nachdem sie sechs Tage lang in der Sonne ... uftfreiem, mit Kohlensäure leicht imprägnirten Wasser vegetirt hatte, getrocknet wurde.

1,384 Gr. dieser gepulverten bei 110° getrockneten Pflanze liessen in einer Platinschale verbrannt 0,183 Gr. Rückstand, rechend 13,25 p. C.

1,202 Gr. derselben Pflanze gaben 39 Kubikcent. Stickgas iner Temperatur von 15° und 763 Millim. Barometerstand, rechend 0,0458 Gr. Stickstoff oder 3,74 p. C.

Diese Analysen zeigen, dass die Pflanze beim Vegetiren in ... Wasser eine beträchtliche Menge Stickstoff auf Kosten ...eignen Substanz verlor.

Vergleicht man diesen Stickstoffverlust mit der theilweisen ...bung am Ende des Versuches, so wird man zu der An... veranlasst, dass zwischen dem Aushauchen von Sauer... durch die Pflanze und der Zersetzung eines stickstoffhal... Bestandtheiles, der vielleicht mit der grünen Substanz der ... zusammenhängt, eine innige Beziehung stattfindet. Wir ... uns vorgenommen, später in diese Frage tiefer einzuge...n, die mit anderen für die Ernährung der Kräuterfresser so ...chtigen Fragen in naher Verbindung steht.

...sultate der Vegetation von Wasserpflanzen in lufthaltigem oder luftfreiem destillirten Wasser, das eine geringe Menge Kohlensäure enthielt.

Die Resultate der Versuche in lufthaltigem oder luftfreiem ...estillirten Wasser, das etwas Kohlensäure enthielt, waren so ...iemlich dieselben; es fand jedoch dabei der Unterschied statt, ...ass die Sauerstoffentwickelung in *dem* Wasser, das Luft gelöst ...nthielt, länger anhielt. In dem einen wie in dem anderen Falle ...varen die Pflanzen schnell gebleicht. Es wurde ein Theil der Salze, die in der Pflanze enthalten waren, dadurch ausgeschieden; dieser Theil befand sich im gelösten Zustande in dem umgebenden Wasser. Die dem Versuche unterworfenen, bei 110° getrockneten und eingeäscherten Pflanzen hinterliessen weniger Asche als dieselben Pflanzen, die nicht dem Versuche unterworfen worden waren.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0,910 Gr. *Potamogeton perfoliatum,* welche mit lufthaltigem

Diess entspricht ungefähr 33 Kubikcentimetern Stickstoff und ungefähr $^1/_6$ von dem Volumen der Pflanze.

Da das Volumen des Stickstoffs weit kleiner als das der Pflanze war, so lässt sich nicht annehmen, dass das Gas in dem Zwischenraume der Stengel die Quelle der grossen, bei den vorstehenden Versuchen erhaltenen Menge Stickstoff sei. Wir mussten dieselbe anderswo suchen. Zu diesem Zwecke stellten wir folgenden Versuch an.

Zwanzig Stengel von *Potamogeton perfoliatum* von gleicher Ueppigkeit und von fast gleicher Grösse, wurden von demselben Orte in der Seine gesammelt. Nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen worden waren, wurden sie in zwei Theile getheilt. Zehn Stengel wurden sogleich bei einer Temperatur von 120° getrocknet, in Pulver verwandelt und in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die zehn anderen Stengel wurden in die Apparate gebracht, welche luftfreies und mit Kohlensäure imprägnirtes Wasser in dem oben angegebenen Verhältnisse enthielten. Nach Verlauf von sechs Tagen liess die Gasentwickelung nach; die Pflanzen wurden aus den Gefässen genommen, mit derselben Vorsicht getrocknet, wie die ersteren und sodann gepulvert. Als das entwickelte Gas gemessen werden sollte, geschah ein Unfall mit der Glasglocke, so dass ein bedeutender Verlust des Gases stattfand. Glücklicherweise war das Messen das Gases nicht absolut nothwendig.

Um die Menge des in dem Pulver der Pflanze enthaltenen Stickstoffs zu erfahren, wurde das gewöhnliche Verfahren der Elementaranalyse angewendet.

Pflanze, welche unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Seine getrocknet worden war.

0,753 Gr. gepulverte und bei 110° getrocknete Pflanzen hinterliessen nach dem Einäschern in einer Platinschale 0,115 Gr. Rückstand, entsprechend 15,28 p. C.

1,442 Gr. derselben Pflanze gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 54 Kubikcentimeter Stickstoffgas bei 14° Temperatur und 766 Millim. Barometerstand; entsprechend 0,064 Gr. oder *5,23 p. C.* Stickstoff.

Pflanze, welche, nachdem sie sechs Tage lang in der Sonne in luftfreiem, mit Kohlensäure leicht imprägnirten Wasser vegetirt hatte, getrocknet wurde.

1,384 Gr. dieser gepulverten bei 110° getrockneten Pflanze hinterliessen in einer Platinschale verbrannt 0,183 Gr. Rückstand, entsprechend 13,25 p. C.

1,202 Gr. derselben Pflanze gaben 39 Kubikcent. Stickgas bei einer Temperatur von 15° und 763 Millim. Barometerstand, entsprechend 0,0458 Gr. Stickstoff oder 3,74 p. C.

Diese Analysen zeigen, dass die Pflanze beim Vegetiren in luftfreiem Wasser eine beträchtliche Menge Stickstoff auf Kosten ihrer eignen Substanz verlor.

Vergleicht man diesen Stickstoffverlust mit der theilweisen Entfärbung am Ende des Versuches, so wird man zu der Annahme veranlasst, dass zwischen dem Aushauchen von Sauerstoff durch die Pflanze und der Zersetzung eines stickstoffhaltigen Bestandtheiles, der vielleicht mit der grünen Substanz der Blätter zusammenhängt, eine innige Beziehung stattfindet. Wir haben uns vorgenommen, später in diese Frage tiefer einzugehen, die mit anderen für die Ernährung der Kräuterfresser so wichtigen Fragen in naher Verbindung steht.

Resultate der Vegetation von Wasserpflanzen in lufthaltigem oder luftfreiem destillirten Wasser, das eine geringe Menge Kohlensäure enthielt.

Die Resultate der Versuche in lufthaltigem oder luftfreiem destillirten Wasser, das etwas Kohlensäure enthielt, waren so ziemlich dieselben; es fand jedoch dabei der Unterschied statt, dass die Sauerstoffentwickelung in *dem* Wasser, das Luft gelöst enthielt, länger anhielt. In dem einen wie in dem anderen Falle waren die Pflanzen schnell gebleicht. Es wurde ein Theil der Salze, die in der Pflanze enthalten waren, dadurch ausgeschieden; dieser Theil befand sich im gelösten Zustande in dem umgebenden Wasser. Die dem Versuche unterworfenen, bei 110° getrockneten und eingeäscherten Pflanzen hinterliessen weniger Asche als dieselben Pflanzen, die nicht dem Versuche unterworfen worden waren.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0,910 Gr. *Potamogeton perfoliatum,* welche mit lufthaltigem

destillirten Wasser behandelt worden waren, hinterliessen nach dem Verbrennen in einer Platinschale 0,210 Gr. Rückstand, entsprechend 10,98 p. C.

1,068 Gr. der Pflanze, mit welcher der Versuch in luftfreiem destillirten Wasser angestellt worden war, gaben 0,116 Gr. Asche, entsprechend 10,86 p. C. Asche.

Endlich 0,950 Gr. der getrockneten Pflanze aus dem Wasser, in welchem sie natürlich vorkommt und in derselben Zeit aus dem Wasser entfernt wie die vorigen, gaben 0,150 Gr. Rückstand, oder 15,78 p. C.

Fassen wir in der Kürze die allgemeinen Resultate aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen zusammen, so wird man die Ueberzeugung gewinnen, dass eines Theils der Stickstoff, anderen Theils die Salze, welche sich in den natürlichen Wässern gelöst befinden, einen nothwendigen Antheil an der Sauerstoffentwickelung haben, die von der Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Theile der Wasserpflanzen herrührt. Beide bewirken nicht direct dieses Phänomen, da dasselbe sich anfänglich mit grosser Lebhaftigkeit in einem Wasser, das keine Kohlensäure enthält, zu erkennen giebt, sondern indirect auf die Weise, dass sie den Pflanzen gewisse zur Fortsetzung ihres vegetabilischen Lebens nothwendige Bestandtheile liefern.

Diese Resultate veranlassen ferner die Annahme, dass diese Zersetzung unter dem Einflusse gewisser organischer stickstoffhaltiger Verbindungen, die wesentlich veränderlich sind, vor sich gehe. Die Zersetzung der Kohlensäure scheint in einem so hohen Grade mit der Zersetzung dieser Substanz verknüpft zu sein, dass die Pflanze, um zu leben, nothwendigerweise die zu ihrer Reproduction nothwendigen Elemente aus den umgebenden Mitteln entnehmen muss. Nach dieser Hypothese, die indess auf positive Beobachtungen sich stützt, sind gewisse Elemente in einem Zustand fortwährender Erneuerung; sie ähneln in dieser Beziehung einigen organischen Elementen der Thiere, die sich ohne Unterlass erneuern.

Es ist hier nicht der Ort, alle Fragen aufzustellen, die sich an dieses Problem knüpfen, das unstreitig eins der wichtigsten der Naturphilosophie ist.

Wir können jedoch nicht umhin, diesem Stickstoffverlust eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken und werden

die äussere Ursache dieses für das pflanzliche Leben so wichtigen Elementes zu erfahren suchen.

In den vorstehenden Versuchen, die mit destillirtem, kohlensäurehaltigen Wasser angestellt worden waren, dauerte die Sauerstoffentwickelung in lufthaltigem Wasser länger als in luftfreiem; dieser Unterschied konnte nur dem Einfluss des im Wasser gelösten Stickstoffs zugeschrieben werden. Anfänglich glaubten wir, dass der freie Stickstoff direct von der Pflanze assimilirt werden könnte. Es entstand aber nun die Frage, ob diese Quelle die einzige sei, oder ob der Stickstoff in Verbindung nicht als Nahrungsmittel für die Wasserpflanzen dienen könne. Um diese Frage aufzuklären, versuchten wir vergleichungsweise die Einwirkung einiger Ammoniaksalze auf Wasserpflanzen, die sich unter den folgenden Bedingungen befanden.

In dem ersten Gefäss befand sich gewöhnliches lufthaltiges Wasser, welches 25 Centiliter Kohlensäure auf 10 Liter Wasser gelöst enthielt.

Das zweite Gefäss enthielt luftfreies Wasser, in welchem Kohlensäuregas aufgelöst worden war; es enthielt ferner 1 Gr. schwefelsaures Ammoniak auf 10 Liter Wasser.

Das dritte Gefäss enthielt anstatt des schwefelsauren Salzes das salpetersaure Salz derselben Base.

Das vierte endlich enthielt bei gleicher Menge Wasser, die nämliche Quantität kohlensaures Ammoniak, d. h. 0,0001 vom Gewichte des Wassers.

Alle Apparate entwickelten anfänglich eine grosse Menge Sauerstoff; die Entwickelung war aber bei Weitem langsamer in den Apparaten, welche Ammoniaksalze enthielten. Nach Verlauf von drei Tagen schritt die Vegetation in den letzten drei Gefässen nicht mehr fort, während sie in dem ersten Apparat noch eben so lebhaft als beim Beginne des Versuches war.

Aus dem ersten Gefäss hatten sich in diesem Zeitraum entwickelt 1765 Kubikcent. Gas, aus dem zweiten nur 160, aus dem dritten 140 und aus dem vierten nur 66.

Diese Resultate zeigen, dass die Ammoniaksalze, namentlich aber das kohlensaure Ammoniak in der Menge, in der sie angewendet worden sind, einen schädlichen Einfluss ausüben.

Es ist aber möglich, dass diese Dosis zu stark war; wir betrachten deshalb diese Frage nicht als erledigt; die vorge-

schrittene Jahreszeit gestattete uns nicht, die zur Aufklärung dieses Punctes angestellten Versuche zu beendigen.

Ueber die Bewegung der von den Pflanzen absorbirten und entwickelten Gase.

Es lässt sich im Voraus schwer angeben, welcher Theil der Blätter die Absorption der Gase und namentlich die der Kohlensäure bewirkt. Die Structur der beiden Oberflächen des Blattes zeigt keine bemerkenswerthen Unterschiede; mindestens gelang es uns bis jetzt nicht, dergleichen wahrzunehmen. Eine Beobachtung, welche wir mehrmals gemacht haben, kann aber über diesen Punct Aufklärung geben.

Wir brachten Stengel von *Potamogeton perfoliatum*, dessen Blätter auf beiden Seiten vollkommen rein waren, in eines der Wasserbassins des Brunnens, dessen Wasser eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalk in Lösung enthielt. Diese Vegetabilien fuhren fort zu leben, als wenn sie in dem Boden sässen; nach Verlauf aber von ungefähr vierzehn Tagen bemerkten wir mit Erstaunen, dass alle Blätter, und namentlich die jüngsten, lebenskräftigsten mit einer kreideartigen Kruste überzogen waren. Bei genauerer Prüfung fand sich, dass dieser Absatz sich immer auf der oberen Seite der Blätter befand, während die untere Seite stets vollkommen rein war. Die Idee, dass dieser Absatz nur mechanisch gebildet worden sei, konnte nicht aufkommen, da die Lage der Stengel im Wasser eine fast horizontale war und die oberen Flächen der Blätter die entgegengesetztesten Richtungen hatten. Die verschiedene Lage, welche sicher auf die Gruppirung der Moleküle, wenn dieselbe durch mechanische Kraft herbeigeführt worden wäre, einen Einfluss geäussert haben würde, war aber hier, was die Form, das Aussehn und die Dicke des Absatzes anbelangt, ohne Einfluss geblieben. Die Ursache musste also eine andere als eine mechanische sein; um dieselbe aber zu erfahren, war es nothwendig, dass die Natur des Absatzes chemisch ermittelt wurde; eine sehr einfache Analyse zeigte uns, dass diese Substanz nur reiner kohlensaurer Kalk war.

In diesem Factum glaubten wir den Grund der Erscheinung zu finden; es ist bekannt, dass der kohlensaure Kalk durch überschüssige Kohlensäure in dem Wasser aufgelöst erhalten wird. Wenn man durch irgend ein Mittel diese überschüssige Kohlen-

säure abscheidet, so setzt sich der kohlensaure Kalk aus der Lösung ab. Dieses Salz verrieth uns also, indem es sich an der oberen Fläche der Blätter absetzt, deutlich, dass hier die Abscheidung, oder mit anderen Worten, die Absorption der Kohlensäure durch die Pflanze stattfand.

Nehmen wir das, was wir weiter oben erörtert haben, für richtig an, so wird diese Kohlensäure in dem Innern des Blattes durch die Einwirkung des Lichtes auf die grüne Substanz oder einen stickstoffhaltigen Körper, welcher dieselbe begleitet, zersetzt. Wie dem nun auch sei, so steht es fest, dass der abgeschiedene Sauerstoff sich nicht sogleich nach Aussen entwickelt, sondern sich in den Intercellulargängen ansammelt und von da aus zum Theil durch die Seitenporen entweicht.

Der Lauf dieses Sauerstoffstromes in dem Innern der Pflanze ist ein sehr bemerkenswerther; er geht nämlich constant von den Blättern nach den Wurzeln. Es lässt sich diess leicht durch folgenden Versuch nachweisen. Wenn man den mittleren Theil eines Stengels von *Potamogeton* oder *Ceratophyllum* in kohlensäurehaltigem Wasser horizontal der Sonne aussetzt, so bemerkt man nach einigen Augenblicken aus dem Wurzelabschnitt des Stengels Gasblasen sich entwickeln, während sie an dem anderen Ende unbedeutend und in gewissen Fällen gar nicht zu bemerken ist. Dieser Versuch giebt, man mag den Stengel irgend welche Lage geben, unverändert stets dasselbe Resultat.

Es lässt sich demnach nicht bezweifeln, dass ein Sauerstoffstrom von der Spitze des Stengels nach den Wurzeln strömt. Dieses genau constatirte Phänomen lässt sich auch in seinen Folgen betrachten. Man kann nämlich fragen, ob dieser zu den Wurzeln gehende Sauerstoff keine weitere Rolle bei der Ernährung der Pflanzen spielt, oder ob derselbe vielleicht auf die oxydirbaren organischen Ueberreste, welche die Wurzeln umgeben, einwirkt, und dadurch das Vegetabil fortwährend mit einem Kohlensäurequell begabt. Der Ernährungsact der Pflanze gewährt also auch zugleich ein zum Fortbestehen des Lebens nothwendiges Nahrungsmittel.

Schlüsse.

1. Die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Theile

der unter dem Wasser lebenden Pflanzen geht nur unter dem Einflusse des Lichtes vor sich.

2. Im Dunkeln wird keine Kohlensäure erzeugt.

3. Das durch gefärbte Gläser veränderte Licht hat eine Intensität, die in folgender Ordnung abnimmt:

a) mattes geschliffenes farbloses Glas;
b) gelbes Glas;
c) farbloses durchsichtiges Glas;
d) rothes Glas;
e) grünes Glas;
f) blaues Glas.

4. Zur Entstehung dieses Phänomens ist eine gewisse Temperatur erforderlich; bei steigender Temperatur beginnt es nicht unter 15°; bei abnehmender setzt es sich bis unter diese Temperatur bis 10° über Null fort.

5. Die Salze und die Luft, welche sich nebst der Kohlensäure in den natürlichen Wässern finden, sind zur dauernden Erscheinung unerlässlich.

6. Das durch die Pflanzen entwickelte Gas enthält ausser Sauerstoff eine gewisse Menge Stickstoff. Dieser Stickstoff rührt zum grössten Theile von der Zersetzung der Pflanzensubstanz selbst her.

7. Der Stickstoff der Luft, welchen das Wasser gelöst enthält, scheint zur Ausgleichung dieses Verlustes bestimmt zu sein; seine Gegenwart ist unbedingt nothwendig.

8. Das Ammoniak und die Ammoniaksalze, welche sich im Wasser in der Menge von 0,0001 gelöst befinden, bewirken sehr bald den Tod der Pflanzen.

9. Die Absorption der Kohlensäure geht nur auf der oberen Fläche der Blätter vor sich.

10. Der Sauerstoff, der von der Zersetzung der Kohlensäure herrührt, geht in die Intercellulargefässe und richtet seinen Lauf beständig von den Blättern nach den Wurzeln.

XXXVIII.

Einige vergleichende Analysen des Blutes der Pfortader und der Lebervenen.

Vom

Prof. Dr. *Lehmann*.

(Aus dem Berichte über die Verhandlungen der K. S. Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig. Math. phys. Classe. 1850. III.)

Bei der Verschiedenheit der Ansichten über die Function der Leber, die Bildung der Galle und deren Verwendung schien es von einigem Interesse, eine vergleichende Untersuchung der Materialien auszuführen, welche der Leber zugeführt werden, und jener, welche aus diesem Organe wieder heraustreten. Zwar hat schon vor zehn Jahren Fz. Simon (Journ. f. pr. Ch. Bd. 22. S. 118) zwei vergleichende Analysen beider Blutarten angestellt; allein bei der damaligen Dürftigkeit der zoochemischen Analyse konnte die Untersuchung im Ganzen nur wenig wissenschaftliche Ausbeute geben. Oefter ist noch in neuerer Zeit das Pfortaderblut analysirt und mit dem Jugularvenenblute verglichen worden.

Die Untersuchungen, welche ich heute mittheile, beziehen sich nur auf das Blut von Pferden, und zwar von solchen, welche fünf oder zehn Stunden nach der Fütterung getödtet wurden, also entweder zu einer Zeit, wo die Dünndarmverdauung, oder (wie im zweiten Falle) wo die Gallenabsonderung ihren Culminationspunct erreicht hat. Das Blut wurde übrigens nur von solchen Pferden entlehnt, welche wegen „Abgetriebenseins“ getödtet wurden, und bei deren Section sich in keinem Organe eine wesentliche pathologisch-anatomische Veränderung vorfand. Das Futter, welches die Thiere gewöhnlich früh fünf Uhr erhielten, bestand aus $2^1/_2$ Pfd. Roggenkleie, 2 Pfd. Häcksel und 2 Pfd. Heu. Getödtet wurden die Thiere durch Einblasen von Luft in die äussere Drosselader. Unmittelbar nach dem Sturze des Thieres ward die Bauchhöhle geöffnet, die grössern Zweige der Pfortader und der Lebervenen unterbunden und aus den sorgfältig getrennten Gefässen das Blut gesammelt, so dass eine Einmengung fremdartigen Venenblutes nicht möglich war.

Das *Pfortaderblut* bildete nach dem Gerinnen einen [illegible] rothen, an der Luft so wie nach Anwendung von Alkalisalz[illegible] sich hellroth färbenden, consistenten Kuchen und ein n[illegible] schwach opalisirendes farbloses Serum; die Placenta war ga[illegible] wie die aus Drossel- oder Sporaderblute der Pferde erhalt[illegible] mit einer dichten Faserstoffkruste bedeckt. Ich habe in sieben Fällen das Pfortaderblut von Pferden untersucht, die während der oben bezeichneten Stadien der Verdauung getödtet wurden, und nicht ein einziges Mal fand ich den Pfortaderblutkuchen so, wie er oft beschrieben worden ist: dunkelgefärbt, weich, locker oder gar zerfliessend. Nur bei hungernden Pferden (öfter noch bei hungernden Hunden) zeigt der Blutkuchen der Pfortader *zuweilen* einige der erwähnten Eigenschaften, er gleicht dann mehr dem Cruor des Milzvenenblutes. Bei Fleischfressern findet sich nie eine Kruste im Kuchen des Pfortaderblutes, da deren normales Venenblut überhaupt nicht zur Krustenbildung geneigt ist. Das Pfortaderblut der Thiere, welche zehn Stunden nach der Fütterung getödtet worden waren, gab einen weit weniger voluminösen Blutkuchen als das jener, die seit fünf Stunden nach dem Futter verendet waren. Das spec. Gewicht des Serums blieb sich aber in beiden Fällen ziemlich gleich.

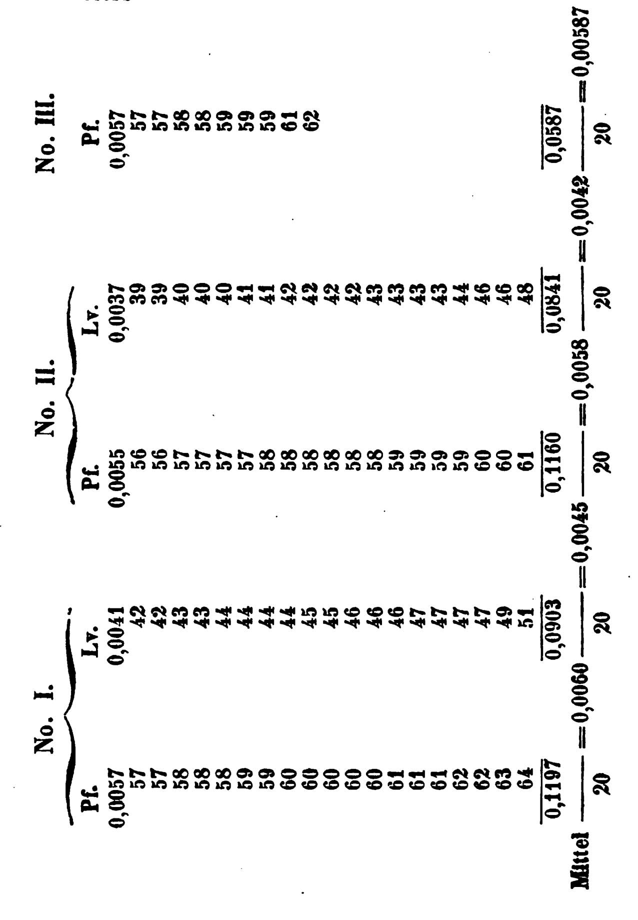
Das *Lebervenenblut* war stets von intensiv kirschblaurother oder dunkelvioletter Farbe und schied keinen eigentlichen Blutkuchen ab; nach längerem Stehen senkten sich die rothen Körperchen etwas, ohne jedoch eine cohärente Placenta zu bilden; nur einmal in sieben Fällen waren einige leicht zerrührbare Flocken im Absatze der Blutkörperchen zu entdecken. Das Serum des Lebervenenbluts war farblos, aber ziemlich trübe; sein spec. Gewicht völlig unabhängig von der Zeit des Todes des Thieres, in allen Fällen ziemlich constant.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Pfortaderblutes hat man die *farbigen Körperchen* desselben als völlig verschieden von denen andern Venenblutes beschrieben (C. H. Schultz, Simon, F. C. Schmid); man sah ihre Formen „unregelmässig, ausgezackt, gelappt, eingebuchtet", ihre Hüllen „runzlich eingeschrumpft, gefaltet, zerknittert", ja sogar fleckenweise schattirt oder scheckig (durch ungleiche Vertheilung des Pigments); ihre Gruppirung nur in unregelmässigen Haufen oder Inseln. Des sorgfältigsten Suchens ungeachtet vermochte ich

als unregelmässige Färbungen und Gestalten der farbigen Zellen im *frischen* Blute der während oder bald nach der Verdauung getödteten Pferde oder Hunde wahrzunehmen. Was die Gruppirung der Blutkörperchen betrifft, so sah ich zwar zuweilen Haufen derselben, in welchen die farbigen Scheiben mehr mit ihren Rändern als mit den flachen Seiten zusammenhingen, allein in der grossen Mehrzahl der Fälle wurde (bei Pferdepfortaderblut) die bekannte geldrollenförmige Aufreihung beobachtet. Auch bei Anwendung von Salzen verhielten sich die Blutkörperchen des Pfortaderblutes ganz wie die des Drosseladerblutes.

Die farbigen Zellen des Lebervenenblutes waren in Haufen zusammengelagert, aber niemals geldrollenförmig aufgereiht; ihr Senkungsvermögen verhältnissmässig sehr gering; in ihrer Färbung konnte kein Unterschied von der der Pfortaderblutzellen mit Bestimmtheit erkannt werden; der erste Blick ins Mikroscop auf die in Bewegung gesetzten, rollenden Körperchen liess sie aber bei Weitem weniger scheibenförmig als die andern Venenblutes erkennen, der Dickedurchmesser erschien etwas grösser, der Querdurchmesser etwas kleiner; die centrale Depression war nur an wenigen deutlich wahrzunehmen: übrigens waren sie scharf contourirt, glatt und klar durchscheinend; Zusatz von neutralen Alkalisalzen liess jedoch jene Concavität Anfangs deutlicher hervortreten, später wurden aber viele der Zellen dadurch verzerrt, zackig, gekerbt, sternförmig oder gar in die Länge gezogen. Wurde das Lebervenenblut auch noch so stark mit destillirtem Wasser verdünnt, so konnten die farbigen Körperchen doch nicht unsichtbar gemacht werden; wenn auch verblasst oder entfärbt, erschienen sie einzeln noch als scharfcontourirte Blasen oder wie einfache Ringe; meistens waren sie aber zusammengelagert zu finden; sie bildeten dann unter dem Mikroscope honigwabenförmig oder schuppenpanzerähnlich gezeichnete Platten. Simon will übrigens im Lebervenenblute so kleine gefärbte Körperchen gesehen haben, dass sie kaum $^1/_6$ oder $^1/_4$ der gewöhnlichen Grösse der farbigen Blutzellen erreichten; überdiess sollen sie Molekülarbewegung gezeigt haben: etwas dem Aehnliches habe ich nicht finden können. Diese Behauptung Simon's, mehr aber noch der oben erwähnte, scheinbare Unterschied in den Durchmessern der farbigen Zellen des Lebervenenblutes von denen andern Blutes veranlasste mich,

directe Messungen des Flächendurchmessers der Zellen im Blute der Lebervene und in dem der Pfortader anzustellen. Obgleich die Resultate dieser vergleichenden Messungen mit den theoretischen Ansichten über das endosmotische Verhalten der Blutzellen auffallend übereinstimmen, so lege ich auf dieselben doch keinen Werth weiter, da weit zahlreichere Reihen von Messungen nothwendig sind, um diese Erfahrung als Thatsache zu constatiren. Ich führe sie daher nur als isolirte Beobachtungen an. Die Messungen, an je zwanzig farbigen Zellen des Pfortader- und des entsprechenden Lebervenenblutes angestellt, wurden mit Hülfe des Glasmikrometers ausgeführt; die Zahlen sind Decimalen des Millimeters.



	No. I.		No. II.		No. III.
	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.
	0,0057	0,0041	0,0055	0,0037	0,0057
	57	42	56	39	57
	57	42	56	39	57
	58	43	57	40	58
	58	43	57	40	58
	58	44	57	40	59
	59	44	57	41	59
	59	44	58	41	59
	60	44	58	42	61
	60	45	58	42	62
	60	45	58	42	
	60	46	58	42	
	60	46	58	43	
	61	46	59	43	
	61	47	59	43	
	61	47	59	43	
	62	47	59	44	
	62	47	60	46	
	63	49	60	46	
	64	51	61	48	
	0,1197	0,0903	0,1160	0,0841	0,0587
Mittel	0,1197 / 20 = 0,0060	0,0903 / 20 = 0,0045	0,1160 / 20 = 0,0058	0,0841 / 20 = 0,0042	0,0587 / 20 = 0,00587

Es ist wohl nur ein reiner Zufall, dass in den beiden Vergleichsfällen die Querdurchmesser der Zellen des Lebervenenblutes fast genau um 0,0015 Millim. kleiner gefunden wurden, als jene des Pfortaderblutes. Bestätigte sich diese Erfahrung wirklich durch weitere Beobachtungen, so wäre die Erklärung derselben wohl nicht einfacher Weise und einzig und allein in der grössern Dichtigkeit des Lebervenenblutserums gegenüber der des Pfortaderserums zu suchen. Denn gelangen die Blutkörperchen in concentrirtere Flüssigkeiten, so pflegt die centrale Depression nicht zu verschwinden, sondern sie tritt bekanntlich deutlicher hervor; bei den Körperchen des Lebervenenblutes ist aber gerade das Umgekehrte der Fall; da sie im Querdurchmesser sich verjüngen, im Dickedurchmesser erweitern, so könnte füglich ihr Rauminhalt ganz derselbe sein, wie der der Pfortaderblutzellen. Doch muss man sich hierbei an die Wirkung des Salmiaks auf die Blutkörperchen erinnern; dieser macht nämlich, gleich dem Serum der Lebervene, die Blutscheiben kleiner, aber zugleich fast sphärisch.

Simon sah im Pfortaderblute keine *farblosen Blutzellen* oder Lymphkörperchen; diese sind jedoch darin enthalten und zwar kaum in geringerer Anzahl als im Blute der Drossel- oder Sporader des Pferdes; die meisten derselben unterscheiden sich aber von denen andern Blutes durch folgende Eigenschaften: sie sind grob granulirt, nicht unähnlich kleinern Körnchenhaufen, von ziemlich gleicher Grösse =0,0089 bis 0,0098 Millim.; auf Wasserzusatz quellen sie nicht sichtlich auf, durch Essigsäure werden sie durchscheinender, lassen aber nur selten einen deutlichen, scharfcontourirten, glatten Kern wahrnehmen.

Die ausserordentlich grosse Menge farbloser Zellen ist für das Lebervenenblut sehr characteristisch; dieselben kommen theils einzeln vor, theils zu 4 bis 11 Stück zusammengeklebt; ihre Grösse ist ausserordentlich verschieden von 0,0082 bis 0,0196 Millim.; die kleinern sind meist granulirt, wie mit Körnchen bestreut; einige erscheinen wie Klümpchen einer amorphen körnigen Masse; diese kleinern sind es, die meist in Gruppen vorkommen; die grössern werden dagegen gewöhnlich isolirt gefunden. Die letztern sind der Mehrzahl nach wenig granulirt; ja ihre Hüllenmembran erscheint so glatt, dass sie, abgesehen von der Farbe, gewissermaassen den Dotterblasen ähneln; in einzelnen

kann man ohne Weiteres einen Kern erkennen; bei den meisten tritt aber erst auf Zusatz von Wasser oder verdünnter Essigsäure ein einfacher, linsenförmig, excentrisch liegender Nucleus hervor. Indessen finden sich auch kleinere Zellen, die Fettblässchen gleichen und erst auf Zusatz von Essigsäure einen Kern oder einen körnigen Inhalt sichtbar werden lassen. Bei sehr starker Verdünnung des Lebervenenblutes mit destillirtem Wasser vermisst man sowohl in der Flüssigkeit als in dem alsdann gebildeten Sedimente jene grösseren und kleineren blasenartigen Körperchen; man findet alsdann sowohl in den Hüllenhaufen der farbigen Blutkörperchen als in der Flüssigkeit nur dunklere Klümpchen, etwa so wie sich jene Körperchen darstellen müssten, wenn ihr Inhalt sich entleert und ihre Hüllenmembranen sich zusammengefaltet hätten.

Das *Serum* des Pfortaderblutes soll gewöhnlich gelbroth gefärbt sein von suspendirten Blutkörperchen; ich fand in dem klaren, fast farblosen Serum des Pfortaderblutes während der Verdauung getödteter Pferde ausser spärlichen Fettbläschen keine morphologischen Elemente.

Das Lebervenenblut, dessen farbige Zellen sich so langsam senken, lieferte bei längerem Stehen in niederer Temperatur doch ein ziemlich farbloses, obwohl trübes Serum; die Trübung rührte von der Suspension der oben beschriebenen farblosen Zellen her; wahre Fettbläschen wurden nicht darin wahrgenommen.

Gehen wir zu den chemischen Bestandtheilen beider Blutarten über.

Den *Faserstoff* des Pfortaderblutes hat man gewöhnlich als eine schmierige, schleimartige Masse dargestellt, welche unter dem Mikroscope nicht jene verfilzten Fäden, wie normal geronnener Faserstoff, sondern eine „zusammenhängende, von Unebenheiten durchfurchte, gallertartige“ Substanz bilden sollte. In dem von mir untersuchten Pfortaderblute der Pferde fand ich den Faserstoff durchaus normal; ja es gelang mir sogar in einem Falle die Gerinnung des Fibrins unter dem Mikroscope zu verfolgen; die allmähliche Bildung der Fäden, das Einrahmen der Körperchen durch dieselben u. s. w. war hier eben so schön wahrzunehmen, als man es nur in einem Tropfen, der von der Oberfläche langsam gerinnenden Blutes (in dem sich die rothen Zellen schnell senken) genommen ist, je beobachten kann.

Das Lebervenenblut enthält kein Fibrin; nur einmal fand ich Spuren desselben. Will man freilich jenes Gemeng von farblosen Zellen und den Hüllen der farbigen, Faserstoff nennen, so findet sich genug davon im Lebervenenblute. Darum hat auch Simon, als er nach der gebräuchlichen Methode Faserstoff aus dieser Blutart abzuscheiden versuchte, eine gar nicht unbedeutende Menge desselben gefunden (0,25 und 0,26 p. C.). Lässt man frisches Lebervenenblut stehen, bis sich etwas Serum abgeschieden hat, und untersucht den sogenannten Blutkuchen, so wird man in demselben gewöhnlich weder beim vorsichtigen Abgiessen einzelne schleimige Flocken noch bei der mikroscopischen Betrachtung zwischen den Zellen irgend welche morphologische Theile wahrnehmen können; nur einmal fand ich ein paar kleine Flocken, die unter dem Mikroscop die verworrenen Fäden oder das fasrige Netzwerk geronnenen Fibrins erkennen liessen.

Gedenkt man aus der sogenannten Placenta des Lebervenenblutes den vermeintlichen Faserstoff *lege artis* mit Wasser auszuwaschen, so erhält man allerdings eine nicht geringe Menge einer schleimig-flockigen Substanz, die alsbald die Maschen des Papier- und selbst die des Leinwandfilters verstopft. Decantirt man zu wiederholten Malen die über diesen Flocken befindliche rothe Flüssigkeit, nachdem man sie öfter mit destillirtem Wasser angerührt hat, so findet man in dem unlöslichen Rückstande nichts als die oben beschriebenen Hüllen der farblosen und farbigen Blutzellen, aber nichts Fadiges oder Fasriges, nichts Fibrinähnliches, ja kaum etwas, was einer sogenannten Faserstoffscholle gliche.

Diese ***Hüllensubstanz*** ist aber ebensowohl aus Pfortaderblute als aus anderem Venenblute zu erhalten; ein vielleicht bedeutungsvoller Unterschied ist nur der, dass das Lebervenenblut weit mehr solcher Substanz liefert, als irgend ein anderes. Zerschneidet man die Placenta des Blutes der Pfortader oder Jugularvene und presst die blutzellenreiche Flüssigkeit, den sogenannten Cruor, aus, so erhält man ein dem Lebervenenblutkuchen entsprechendes Object. Mischt man gleiche Volumina solcher Flüssigkeit vom Pfortader- und Lebervenenblute mit der 30 oder 40fachen Menge destillirten Wassers und lässt die Proben in hohen Glascylindern oder Bechergläsern einige Zeit stehen: so wird sich aus beiden Blutarten jenes weisse, lockere

Sediment absetzen, allein das des Lebervenenblutcruors wird ein ungefähr sechsmal grösseres Volumen einnehmen, als das des Pfortaderblutcruors. Aus 100 Th. Cruor des Pfortaderblutes erhielt ich 0,245 Th. solcher Hüllenmembran, aus dem des Lebervenenblutes aber ein Mal 1,98, ein ander Mal 2,43 Th.

Wie die physikalische Untersuchung, so spricht auch die chemische gegen die Identität dieser Substanz mit Fibrin: selbst nach 24 und 48stündiger Digestion derselben mit der bekannten Salpetersolution bei 37° C. wird sie nicht aufgelöst; in der Flüssigkeit findet sich nach Verlauf dieser Zeit weder eine in der Hitze gerinnbare noch eine durch Essigsäure fällbare Substanz. In salzsäurehaltigem Wasser quillt diese Substanz nicht bloss auf, sondern sie löst sich fast vollständig; der darin unlösliche Rückstand zeigt eine texturlose, körnige Masse (vielleicht Kerne und Fett der farblosen Zellen). Auf trocknem und nassem Wege mit Alkalien behandelt, gab sie gegen Blei- und Silbersalze keine Schwefelreaction. Dieses sind wohl der Beweise genug für die Differenz dieser Substanz und der in Fäden gerinnbaren Materie des Blutes.

Nebenbei sei noch bemerkt, dass bei Weitem weniger das Fibrin als diese Substanz es ist, was die Colatorien beim Filtriren des sogenannten Faserstoffs so schnell verstopft, und dass der Antheil an dieser Substanz der Grund ist, weshalb in Salpeterwasser übrigens löslicher Faserstoff niemals vollständig mit jenem in eine klare Flüssigkeit verwandelt werden kann.

Nur die Unbekanntschaft mit der verschiedenen Coagulirbarkeit und Gerinnungsform des *Albumins* in salz- und alkalihaltigen Flüssigkeiten konnte frühere Beobachter verleiten, eine innere Verschiedenheit des Albumins der Pfortader von dem der anderen Venen anzunehmen. Des Lebervenenblutes Albumin gerann gleich leicht oder gleich schwer, wie das des Pfortaderblutes.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass Bestandtheile der in den Darmcanal ergossenen *Galle* von dort aus wieder resorbirt werden: so wurde das Pfortaderblut auf die verschiedenen Bestandtheile und Umwandlungsproducte der Galle untersucht, allein weder eines noch das andere gefunden. Von den harzigen Säuren der Galle war in dem alkoholischen und auch im ätherischen Extract des Pfortaderblutes keine Spur zu entdecken;

das ätherische Extract giebt zwar mit Zucker und Schwefelsäure bei längerm Stehen an der Luft eine blaue Färbung: allein diese hängt bloss vom Fettgehalte desselben ab. Ich halte eine Verwechslung von Fett mit den harzigen Säuren der Galle nicht gut für möglich; denn nach Anwendung von Zucker und Schwefelsäure auf Galle tritt die bekannte Reaction sehr bald ein, während bei blosser Gegenwart von Fett die blaue Färbung erst nach längerer Zeit, bei reichlichem Zutritt von atmosphärischer Luft und daher gewöhnlich nur in dünnen Lagen mit grösserer Deutlichkeit zum Vorschein kommt. Eben so wenig wie Gallensäure konnten in den Extracten des Pfortaderblutes Taurin und Glycin nachgewiesen werden. Eine schwefelhaltige Substanz wurde bei der Oxydation durch Salpeter und Natronhydrat im alkoholischen Extracte entdeckt, allein es wies sich später aus, dass diese auch in anderm Venenblute vorkommt.

Obgleich nach dem reichlichen Vorkommen von *Zucker* im Darminhalte während der Verdauung stärkemehlhaltiger Nahrungsmittel zu erwarten stand, dass dieser, von den Darmvenen resorbirt, sich im Pfortaderblute einstellen müsse: so war doch in einigen Fällen so wenig Zucker darin enthalten, dass er nicht einmal qualitativ nachgewiesen werden konnte; gewöhnlich waren nur Spuren desselben zu erkennen, und nur zweimal soviel, dass quantitative Bestimmungen versucht werden konnten. Da ich erst jüngst (in meinem Lehrb. d. physiol. Chemie) die analytischen Methoden, welche ich bei zoochemischen Untersuchungen für die tauglichsten halte und daher einzuschlagen pflege, ausführlicher angegeben habe: so dürfte es hier wohl überflüssig sein, genauer über die Wege zu referiren, welche ich bei der quantitativen Bestimmung des Zuckers, so wie im Allgemeinen bei den folgenden Analysen des Blutes eingeschlagen habe. Ich bemerke hier nur in Bezug auf die Zuckerbestimmung, dass ich aus dem alkoholischen Auszuge des Blutrückstands durch eine frischbereitete alkoholische Kalilösung den Zucker fällte, das Präcipitat in weinsäurehaltigem Wasser löste und entweder im Fresenius-Will'schen Apparate mit Hefe in Gährung versetzte oder mittelst der Fehling'schen Kupferprobe bestimmte.

Das alkoholische Extract von 32,742 Gr. festen Rückstands des Pfortaderblutes gab bei der Gährung 0,027 Gr. Kohlensäure, welche = 0,018 Gr. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) entsprechen; sonach

wären im Rückstande des Pfortaderblutes = 0,055 p. C. Zucker enthalten gewesen.

Der in 55,641 Gr. Serum des Pfortaderblutes enthaltene Zucker reducirte 0,0065 Gr. Kupferoxyd, welche 0,00588 Zucker entsprechen; demnach waren in diesem Serum, welches von einem fünf Stunden nach dem Fressen getödteten Pferde herrührte, 0,0052 p. C. Zucker enthalten.

Schon bei der qualitativen Untersuchung des Lebervenenblutes zeigte sich, dass dieses nicht bloss constant Zucker enthalte, sondern auch weit mehr, als das Blut irgend einer andern Vene.

26,872 Gr. wohlgetrockneter Rückstand dieses Blutes gaben aus der alkoholischen Lösung mit Kali einen Niederschlag, der, mit Weinsäure und Hefe versetzt, 0,083 Gr. Kohlensäure entwickelte; jener Rückstand enthielt sonach 0,635 p. C. Zucker.

21,276 Gr. des festen Rückstands vom Lebervenenblute eines andern Pferdes lieferten bei gleicher Behandlung 0,093 Gr. Kohlensäure; unter den festen Stoffen dieses Blutes fanden sich also 0,893 p. C. Zucker.

31,704 Gr. des gleichen Objectes von einem dritten Pferde gaben 0,120 Gr. Kohlensäure; also 0,776 Th. Zucker in 100 Th. festen Rückstands.

32,203 Gr. Serum von Lebervenenblut lieferten so viel durch Kali aus alkoholischen Lösungen fällbaren Stoffs, dass dadurch 0,0042 Gr. Kupferoxyd in Oxydul verwandelt wurden; demnach waren in diesem Serum = 0,0059 p. C. Zucker enthalten.

41,503 Gr. dergleichen Serums von einem andern Pferde lieferten so viel von jenem Stoffe, dass 0,0037 Gr. Kupferoxyd reducirt wurde; also enthielt dieses Serum = 0,0041 p. C. Zucker.

Auch das Lebervenenblut fleischfressender Thiere enthält Zucker. Hr. Cand. med. Funke, einer meiner Schüler, erhielt aus 11,258 Gr. festem Rückstande des Lebervenenblutes eines Hundes = 0,0461 Gr. Kohlensäure; demnach waren im Rückstande dieses Blutes = 0,838 p. C. Zucker enthalten.

Nach Cl. Bernard hat Frerichs in der Leber pflanzenfressender und fleischfressender Thiere wiederholt Zucker gefunden, und zwar auch dann, wenn die betreffenden Thiere nur mit Fleisch gefüttert worden waren. Da das Blut anderer Venen bei weitem weniger Zucker enthält, als das der Lebervenen (C.

Schmidt fand im Blute des Rindes 0,0019 bis 0,0074 p.m. Zucker, in dem eines Hundes 0,015 p.m., in dem einer Katze 0,021 p. m.), so kann kaum mehr ein Zweifel darüber obwalten, dass bei den Umwandlungen, welche thierische Stoffe in der Leber erleiden, Zucker gebildet wird, und dass somit die zuerst von Cl. Bernard aufgestellte und auf das Vorkommen von Zucker im Lebersafte begründete Ansicht, die Leber sei ein Bildungsorgan von Zucker, durch das reichliche Vorkommen dieses Stoffes in der Lebervene bestätigt wird.

Die quantitative Bestimmung des *Fettes* in organischen Materien ist noch mit Inconcinnitäten verbunden, welche man bis jetzt nur zum Theil zu vermeiden gelernt hat. Abgesehen davon, dass einige Bestandtheile des durch Wasser von nicht fettigen Materien befreiten Aetherextracts über 100° noch Wasser zurückhalten, andere aber sich zu verflüchtigen und zu zersetzen anfangen, so wird gerade beim Blute die Fettbestimmung oft dadurch illusorisch, dass das Fett mehr oder weniger Hämatin aufgenommen hat; diess ist auffallender Weise zwar häufig, aber keineswegs immer der Fall. Daher kann es geschehen, dass man z. B. zuweilen aus dem Lebervenenblute weit mehr Fett erhält, als aus dem fettreichen Pfortaderblute. Man darf bei der Fettbestimmung des Blutes eben so wenig das alkoholische Extract des festen Rückstands mit Aether auszuziehen vergessen, als man unterlassen darf, die gesammelten ätherischen Extracte mit Wasser zu behandeln; namentlich giebt das Lebervenenblut nicht wenig von einer in Wasser löslichen Substanz mit an den Aether ab; vernachlässigt man diese Vorsicht, so kann man im Lebervenenblute leicht eine höhere Zahl für das Fett erhalten, als im Pfortaderblute.

In folgenden drei Fällen wurde der Fettgehalt des Pfortaderblutes mit dem des Lebervenenblutes verglichen.

0,930 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutes eines fünf Stunden nach der Fütterung getödteten Pferdes lieferten = 0,030 Gr. Fett; 1,068 Gr. fester Rückstand des Lebervenenblutes von demselben Thiere = 0,018 Gr. Von einem andern in gleicher Zeit nach dem Füttern getödteten Pferde lieferten 1,468 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutes = 0,053 Gr. und 1,284 Gr. des Lebervenenblutes = 0,033 Gr. Fett. Von einem zehn Stunden

nach der Fütterung getödteten Pferde gaben 1,245 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutes = 0,042 und 1,541 Gr. des Lebervenenblutes = 0,030 Gr. Fett. Demnach beträgt der Fettgehalt des festen Rückstands im

	Pfortaderblute	Lebervenenblute
Nr. I.	3,226	1,685
Nr. II.	3,610	2,570
Nr. III.	3,373	1,946
Mittel	3,403	2,100

In reinem Serum des Pfortaderblutes konnte kein *Eisen* nachgewiesen werden; das Eisen ist also im Pfortaderblute hauptsächlich in den Zellen enthalten. Die vergleichenden Bestimmungen des Eisengehalts in beiden Blutarten ergaben folgende Resultate: Nr. I und II. rühren von Pferden her, die fünf Stunden, Nr. III. von einem Pferde, welches zehn Stunden nach der Fütterung getödtet wurde. I. 4,561 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutes gab beim Einäschern u. s. w. 0,014 Gr. Eisenoxyd, 3,944 Gr. des Lebervenenblutes 0,008 Gr. II. 5,488 Gr. Rückstand des Pfortaderblutes = 0,013 Gr. Eisenoxyd und 6,112 Gr. des Lebervenenblutes = 0,010 Gr. III. 8,644 Gr. Rückstand des Pfortaderblutes = 0,025 Gr. und 7,414 Gr. des Lebervenenblutes = 0,015 Gr. Eisenoxyd. An metallischem Eisen ist demnach in 100 Theilen des festen Rückstands von jeder der beiden Blutarten enthalten:

	Pf.	Lv.
I.	0,213	0,139
II.	0,164	0,112
III.	0,201	0,140
Mittel	0,193	0,130

Die folgenden quantitativen Bestimmungen wurden angestellt an den Blutarten von vier Pferden, welche fünf Stunden nach der Fütterung getödtet wurden (I. bis IV.), und von zwei Pferden, die erst zehn St. nach der Fütterung verendeten (V. und VI.).

Das *Verhältniss zwischen Serum und Blutkuchen* wurde gefunden:

I.	Pfortadbl.	16,61	:	33,39 Gr.	Lebervbl.	8,30	:	40,70 Gr.
II.	„	75,495	:	138,320 „	„	34,880	:	187,915 „
III.	„	23,675	:	41,880 „	„	10,683	:	57,450 „
IV.	„	17,184	:	34,282 „	„	7,679	:	44,632 „
V.	„	182,68	:	99,90 „	„	50,20	:	167,75 „
VI.	„	98,47	:	61,87 „	„	34,59	:	123,76 „

Demnach trennen sich 100 Theile in

	Pfortaderblut		Lebervenenblut	
	Serum	Blutk.	Serum	Blutk.
Nr. I.	332,2	687,8	143,1	856,9
Nr. II.	353,09	646,91	156,57	843,43
Nr. III.	361,14	638,86	156,94	843,06
Nr. IV.	333,9	666,1	146,8	853,2
Nr. V.	646,47	353,53	230,33	769,67
Nr. VI.	614,14	385,86	218,41	781,59

Zehn Stunden nach der Aufnahme von Nahrungsmitteln ist also das Pfortaderblut bei weitem reicher an Serum oder ärmer an Blutkuchen, als während der besten Verdauung; das Verhältniss des Serums zum Blutkuchen ist im letztern Falle = 100 : 193, im ersteren = 100 : 58,6. Auch im Lebervenenblute reflectirt sich der Einfluss der Verdauung; das durchschnittliche Verhältniss zwischen Serum und Blutkuchen dieses Blutes ist fünf Stunden nach Aufnahme der Nahrungsmittel = 100 : 563, zehn Stunden nach derselben = 100 : 346. Nach diesen Zahlen bedarf es kaum der Erwähnung, dass im Lebervenenblute durchgängig das Volumen des Blutkuchens weit mehr über das des Serums überwiegend ist, als im Pfortaderblute.

Rücksichtlich des Gehalts der verschiedenen Blutarten an *Wasser und festen Bestandtheilen* wurden folgende Zahlenresultate erlangt:

Nr. I. Pfortaderblut: 9,186 Gr. Serum hinterliessen = 0,711 Gr. festen Rückstand; 7,366 Gr. Blutkuchen = 2,262 Gr.; Lebervenenblut: 2,990 Gr. Serum = 0,320 Gr. f. R. und 9,071 Gr. Blutkuchen = 3,157 Gr.

Nr. II. Pfortaderblut: 8,7126 Gr. Serum hinterliessen = 0,733 Gr. festen Rückstand; 4,806 Gr. Blutkuchen = 1,4328 Gr.; Lebervenenblut: 4,9824 Gr. Serum = 0,5225 Gr. f. R. und 11,0618 Gr. Blutkuchen = 3,6685 Gr.

Nr. III. Pfortaderblut: 8,8515 Gr. Serum = 0,7020 Gr. f. R.; 4,5682 Gr. Blutkuchen = 1,3770 Gr.; Lebervenenblut: 6,6455 Gr. Serum = 0,7016 Gr. f. R. und 3,8844 Gr. Blutkuchen = 1,2849 Gr.

Nr. IV. Pfortaderblut: 7,984 Gr. Serum = 0,650 Gr. f. R. und 4,362 Gr. Blutkuchen = 1,308 Gr.; Lebervenenblut: 5,663 Gr. Serum = 0,6066 Gr. f. R. und 3,612 Gr. Blutkuchen = 1,254 Gr. f. R.

Nr. V. Pfortaderblut: 8,5575 Gr. Serum = 0,670 Gr. f. R. und 5,306 Gr. Blutkuchen = 1,2384 Gr.; Lebervenenblut: 4,4895 Gr. Serum = 0,475 Gr. f. R. und 2,4503 Gr. Blutkuchen = 0,7403 Gr.

Nr. VI. Pfortaderblut: 6,814 Gr. Serum = 0,524 Gr. f. R. und 4,141 Gr. Blutkuchen = 0,9956 Gr.; Lebervenenblut: 8,616 Gr. Serum = 0,917 Gr. f. R. und 3,4735 Gr. Blutkuchen = 1,053 Gr. f. R.

In folgender Tabelle sind die Resultate dieser Wägungen übersichtlich zusammengestellt; die Zahlen bedeuten den festen Rückstand in 100 Th. Flüssigkeit.

	Pfortaderblut		Lebervenenblut	
Feste Rückst.	Serum	Blutk.	Serum	Blutk.
I.	7,740	30,709	10,702	34,803
II.	8,413	29,811	10,487	33,163
III.	7,931	30,144	10,557	33,491
IV.	8,144	29,989	10,712	34,712
V.	7,829	23,340	10,580	30,213
VI.	7,692	24,042	10,643	30,311

Der Gehalt des *Serums* beider Blutadern an festen Bestandtheilen ist also selbst unter verschiedenen Verhältnissen ausserordentlich constant; während der Verdauung enthält das Serum des Pfortaderblutes wenig mehr feste Bestandtheile als nach derselben, wogegen in der Concentration des Lebervenenblutserums sich fast gar kein Unterschied zeigt. Auf 100 Th. Wasser kommen im Pfortaderblutserum durchschnittlich 8,646 Th. fester Stoffe, im Lebervenenblutserum aber 11,873 Th.

Der Gehalt des *Blutkuchens* an festen Bestandtheilen ist in beiden Blutarten je nach der Verdauungszeit verschieden. Während 5 Stunden nach Aufnahme der Nahrungsmittel der Blutkuchen des Pfortaderblutes 30,138 p. C. und der des Lebervenenblutes 34,042 p. C. fester Stoffe enthält, sind 10 Stunden nach dem Verzehren von Nahrungsmitteln in jenem nur 23,641 p. C. und in diesem nur 30,262 p. C. fester Materien enthalten. Diese Differenz kann nicht von einem grössern Wassergehalte der Blutzellen herrühren, sondern von einem verminderten Senkungsvermögen der Blutkörperchen, vermöge dessen eine grössere Menge Serums

im Blutkuchen eingeschlossen bleibt; eine Erklärungsweise, die durch die spätere Bestimmung des im Blutkuchen eingeschlossenen Serums bestätigt wird. Eine verminderte Contractilität des Fibrins kann nicht füglich als Grund dieser Erfahrung angesehen werden, da der fibrinfreie Cruor des Lebervenenblutes sich in dieser Hinsicht ganz analog dem fibrinhaltigen der Pfortader verhielt.

Das Verhältniss des *Wassers* zu den festen Bestandtheilen *im Gesammtblute* beider Gefässysteme wird in der folgenden, nach den obigen Bestimmungen berechneten Tabelle übersichtlich.

	Pfortaderblut		Lebervenenblut	
	Wasser	Feste Bestdth.	Wasser	Feste Bestdth.
I.	76,921	23,079	68,646	31,354
II.	77,745	22,255	70,250	29,750
III.	77,878	22,122	70,108	29,892
IV.	77,305	22,695	68,811	31,189
V.	86,234	13,766	74,309	25,691
VI.	85,998	14,001	73,585	26,415

Die aus dieser Tabelle ersichtliche Verminderung der festen Bestandtheile im Blute der Pfortader sowohl als in dem der Lebervenen kann nach dem Obigen nur abhängig sein von einer Verringerung der Blutzellen, wie sie 10 St. nach Aufnahme der Nahrungsmittel, also nach ziemlich absolvirter Verdauung, beobachtet wird.

Faserstoffgehalt des Pfortaderblutes: I. 13,681 Gr. Blutkuchen enthielten 0,1026 Gr. in Wasser unlöslicher und durch Alkohol und Aether von Fett befreiter Materie. II. 23,101 Gr. Blutkuchen gaben = 0,151 Gr. V. 12,487 Gr. Blutkuchen = 0,1817 Gr. Faserstoff.

Also waren im Gesammtblute der Pfortader I. = 0,501 p. C., II. = 0,424 p. C. und V. = 0,592 p. C. Faserstoff enthalten.

Bestimmung des Albumins und der Salze im Serum der betreffenden Blutarten. Berechnung der übrigen organischen Materien aus dem Verluste.

I. 5,646 Gr. Serum des Pfortaderblutes, mit Essigsäure neutralisirt und erhitzt, gaben nach dem Auswaschen des entstandenen Coagulums mit Wasser und zuletzt mit siedendem Alkohol = 0,350 Gr. Albumin. 9,186 Gr. desselben Serums hinterliessen nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Verbrennen = 0,0720 Gr. Asche lieferte.

3,882 Gr. Serum des Lebervenenblutes lieferten = 0,290 Gr. Albumin und 2,990 Gr. desselben Serums = 0,0210 Gr. Salze.

II. 24,517 Gr. Serum des Pfortaderblutes lieferten = 1,7155 Gr. Albumin und 8,7162 Gr. ebendesselben = 0,0745 Gr. Asche.

9,8634 Gr. Serum des Lebervenenblutes gaben = 0,767 Gr. Albumin und 4,9824 Gr. ebendesselben = 0,0361 Gr. Asche.

V. 10,955 Gr. Serum des Pfortaderblutes gaben = 0,659 Gr. Albumin und 8,5575 Gr. ebendesselben = 0,0710 Gr. Salze.

4,8582 Gr. Serum des Lebervenenblutes lieferten = 0,374 Gr. Albumin und 4,4895 Gr. desselben Serums = 0,0396 Gr. Asche.

Die Constitution des Serums in den verschiedenen Blutarten würde sich nach jenen Wägungen folgendermaassen bei der Berechnung auf 100 Th. herausstellen:

	Nr. I.		Nr. II.		Nr. V.	
Serum	Pfortad.	Leberv.	Pfortad.	Leberv.	Pfortad.	Leberv.
Wasser	92,260	89,298	91,587	89,513	92,171	89,420
Albumin	6,199	7,470	6,997	7,776	6,015	7,098
Salze	0,783	0,702	0,855	0,725	0,829	0,882
Extractivstoffe und Fette	0,758	2,530	0,561	1,986	0,985	2,000

Ehe wir die hier durch Zahlen ausgedrückten Resultate in Worte fassen, wird es nicht unpassend sein, die festen Bestandtheile des Serums beider Blutarten unter einander zu vergleichen ohne Rücksicht auf den Wassergehalt. Gerade diese Vergleichung wird einige Schlüsse auf die Umwandlungen einzelner Blutbestandtheile in der Leber ermöglichen. Ueberdiess wurden die festen Rückstände der eingetrockneten Serumproben noch für sich analysirt, theils um den Fettgehalt zu ermitteln, theils um wenigstens ungefähr das Verhältniss der nur in Wasser löslichen Stoffe zu den in Alkohol löslichen kennen zu lernen.

I. 0,9300 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutserums lieferten nach dem eben-berührten Verfahren 0,0336 Gr. Fett; nach der Extraction des entfetteten Rückstands mit Spiritus zog Wasser noch 0,0380 Gr. fester Stoffe aus; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether blieben zurück = 0,7616 Gr.

1,068 Gr. fester Rückstand des Lebervenenblutserums enthielten 0,0286 Gr. Fett; nach Extraction mit Spiritus wurden

von Wasser noch 0,027 Gr. aufgelöst und 0,7722 Gr. blieben zurück.

II. 3,0616 Gr. fester Rückstand des Pfortaderblutserums lieferten 0,0993 Gr. Fett, 0,2430 Gr. alkoholisches und spirituöses Extract und 0,1210 Gr. Wasserextract.

1,6375 Gr. Rückstand des Lebervenenblutserums lieferten 0,0322 Gr. Fett und gaben an Alkohol und Spiritus 0,2635 Gr., an Wasser aber 0,0324 Gr. fester Stoffe ab.

V. 4,8987 Gr. Rückstand des Pfortaderblutserums enthielten 0,1844 Gr. Fett, gaben nach Extraction mit Spiritus 0,204 Gr. an Wasser ab und hinterliessen 4,0257 Gr. unlöslicher Materie.

2,1033 Gr. Rückstand des Lebervenenblutserums gaben nach Entfernung des Fettes (dessen directe Bestimmung hier verunglückte) 0,4170 Gr. in Alkohol und Spiritus löslicher, 0,053 Gr. nur in Wasser löslicher und 1,5800 Gr. unlöslicher Materien.

Da in diesen Extracten natürlicher Weise die löslichen Salze mit enthalten waren, so lassen wir der Zusammenstellung der auf diesem Wege erhaltenen Resultate die procentische Berechnung der festen Bestandtheile folgen, wie sie sich nach der obenstehenden Tabelle über die Zusammensetzung des flüssigen Serums herausstellt. Auffallen kann es wohl nicht, dass der nach der Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln hinterbleibende Rückstand constant etwas erheblicher ausfällt, als das aus dem flüssigen Serum durch Coagulation bestimmte Albumin. Jener Rückstand ist reicher an Erdsalzen, die dem coagulirten Albumin wegen der schwachen Ansäuerung durch Essigsäure nur in weit geringerer Menge folgen.

	Nr. I.		Nr. II.		Nr. V.	
Serumrückstand.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.
Fett	3,613	3,678	3,243	2,356	3,764	2,505
In Alkohol lösl. Mat.	10,409	23,427	7,937	19,268	9,342	19,826
In Wasser „ „	4,086	2,528	3,952	2,443	4,164	2,519
Unlösliches	81,892	71,367	84,868	75,933	82,730	75,120
Albumin	80,090	69,800	83,160	74,140	76,830	72,760
Fett u. Extractivst.	9,794	23,640	6,677	18,947	12,582	19,471
Salze	10,116	6,560	10,163	6,913	10,588	7,769

Im Serum des Lebervenenblutes sind durchschnittlich 3 p. C. weniger Wasser enthalten, als in dem des Pfortaderblutes; das letztere erleidet also bei seinem Durchgange durch die Lebercapillaren einen Verlust von 3 p. C. *Wasser*. Nehmen wir die festen

Bestandtheile im Serum beider Blutarten als Einheit an, so kommen im Serum des Pfortaderblutes auf 1 Th. fester Stoffe 11,63 Th. Wasser, in dem des Lebervenenblutes aber auf 1 Th. nur 8,44 Th. Demnach würden von dem mit 100 Th. fester Serumstoffe verbundenen Wasser (= 1163 Th.) 319 Th. beim Durchtritte durch die Leber verloren.

Vergleichen wir den Gehalt des flüssigen Serums der Pfortader an *Albumin* mit dem des Lebervenenserums, so zeigt sich in letzterem durchschnittlich ein Plus von 1,266 p. C. Dass diese Zunahme von Albumin nur eine scheinbare, eine relative ist und durch den eben berührten Wassergehalt bedingt wird, geht aus dem Vergleiche der festen Rückstände beider Blutarten und ihres Albumingehaltes hervor: denn wir haben im festen Rückstande des Serums der Lebervenen sogar 7,793 p. C. Albumin weniger gefunden, als in dem der Pfortader. Da in der Leber nicht wohl ein Zutritt grösserer Mengen anderer fester Stoffe denkbar ist, so muss nothwendiger Weise ein Theil des von der Pfortader her der Leber zugeführten Albumins verloren gehen, möge derselbe zur Bildung farbloser Blutzellen oder zur Gallenbereitung verwendet werden. Von 100 Th. Albumins, die mit dem Serum der Pfortader in die Leber gelangen, sind in dem Lebervenenserum nur noch 90,262 Th. nachzuweisen; es geht also fast genau $^1/_{10}$ des zugeführten Albumins in der Leber in andere Materien über.

Während im flüssigen Serum des Lebervenenblutes fast ebensoviel *Salze* enthalten sind, als in dem des Pfortaderblutes, so stellt sich jedoch auch hier das Verhältniss der Salze ganz anders heraus bei dem Vergleiche der festen Bestandtheile unter einander. Die Salze sind in noch erheblicherer Abnahme als das Albumin. Von 100 Th. derselben, welche mit dem Serum aus der Pfortader in die Leber treten, gehen durchschnittlich 31,2 verloren und gelangen entweder in die Blutzellen oder in die Galle.

Im festen Rückstande des Serums der Lebervene ist durchschnittlich 1,017 p. C. *Fett* weniger gefunden worden, als in dem der Pfortader; berechnet man diesen Fettgehalt auf flüssiges Serum, so ergiebt sich für das Serum beider Blutarten ein fast ganz gleich grosser Fettgehalt, nämlich 0,27 p. C. Diese Abnahme des Fetts könnte daher wohl nur eine relative sein; wäre sie

aber zum Theil absolut, so würde doch die von mir früher aufgestellte Hypothese, Fett trage zur Bildung der harzigen Gallensäure bei, in dieser sehr geringen Abnahme des Fetts in den Lebercapillaren kaum eine Stütze finden.

Besonders auffällig ist die Zunahme der *Extractivstoffe* im Lebervenenblutserum gegenüber dem der Pfortader. Diese Zunahme ist allerdings theilweise nur eine relative, da alle andern Bestandtheile des Serums: Wasser, Albumin und Salze, mehr oder weniger abgenommen haben; allein diese Zunahme muss theilweise auch eine absolute sein; dafür spricht schon das reichliche Vorkommen von Zucker in dem Lebervenenblute, besonders aber auch die Erwägung, dass, wenn wir die Extractivstoffe als unveränderliche Grösse in beiden Blutarten annähmen, dann der Verlust, den das Serum in der Leber an Albumin, Salzen und Wasser erleiden müsste, die Grenzen aller Wahrscheinlichkeit übersteigen würde, zumal da wir einerseits nach den vortrefflichen Experimenten Bidder's, C. Schmidt's und Stockmann's die Grösse der Gallenabsonderung so ziemlich genau kennen und andererseits aus der vorliegenden Untersuchung das Aequivalent von Albumin und Salzen ungefähr abschätzen können, was etwa in die Blutzellen beim Durchtritte durch die Leber übergehen könnte.

Da sich für das Serum beider Blutarten kein constanter Factor ausfindig machen lässt, der als Maasstab für die absolute Verminderung des Wassers, Albumins, der Salze und Fette und für die absolute Vermehrung der Extractivstoffe sich ansetzen liesse: so kann man aus jenen Wägungen nur mit hoher Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Verminderung der einen Stoffe und die Vermehrung der andern gleichzeitig eine absolute und eine relative ist. Das gänzliche Schwinden von Faserstoff und das plötzliche Auftreten erheblicher Mengen von Zucker wird man geneigt in einen causalen Zusammenhang zu bringen, wenn man sich der zuerst von Berzelius aufgestellten, von Liebig aber und mehreren seiner Schüler durch zahlreiche Thatsachen unterstützten Hypothese erinnert, wornach in den sogenannten Proteinkörpern, analog etwa wie im Salicin, ein Atomenaggregat verborgen sei, welches bei der Trennung vom stickstoffhaltigen Nebenbestandtheile sich in Zucker umwandelt. Sollte das Fibrin wirklich der zuckergebende Stoff sein, so muss es als Protein-

körper völlig zu Grunde gehen und kann darum wohl nicht als Material zur Bildung der farblosen Blutzellen betrachtet werden. Diese können sich unter jener Voraussetzung nur aus dem verloren gehenden Albumin bilden; denn dass dieses zur Gallenbildung und dagegen das Fibrin zur Bildung farbloser Blutzellen verwendet werde, ist nicht wohl denkbar, obgleich natürlich direct nicht zu erweisen.

Fragen wir nun, ob sich ein Unterschied in den eben angedeuteten Verhältnissen herausstellt, wenn wir das Serum beider Blutarten während des Culminationspunktes der Gallenabsonderung vergleichen: so ist in den betreffenden Serumanalysen kaum ein wesentlicher Differenzpunkt zu finden; ja die Abweichung der Zahlen der einzelnen Bestandtheile in beiden Serumarten ist sogar während der Culmination der Gallensecretion erheblich geringer, als während der Periode der regsten Verdauung. Hat die Verschiedenheit des Lebervenenblutes von dem Pfortaderblute auch nur zum Theil ihren Grund in der Gallenabsonderung, so könnte diese Erfahrung doch Zweifel erregen an der Richtigkeit des von Stockmann angegebenen Zeitpunktes, in welchem am meisten Galle abgesondert werden soll. Diese Zweifel schwinden aber, wenn man erwägt, dass, wie wir oben gesehen haben, während der Verdauung relativ weniger Serum in die Leber gelangt, nach beendeter Verdauung aber (10 St. nach Aufnahme der Nahrungsmittel) sich sehr viel dem früheren übrigens gleich constituirtes Serum (neben wenig Blutzellen) in die Leber ergiesst. Dasselbe Volumen Blut, welches während der Verdauung ungefähr 345 Th. Serum liefert, enthält nach beendeter Verdauung 630 Th. Serum; die Menge des von der Leber abfliessenden Serums ist aber im letzteren Falle ebenfalls grösser als im ersteren. Findet also auch nach beendeter Verdauung eine reichlichere Gallenabsonderung statt, als vor Beendigung derselben, so wird sich deren Einfluss bei reichlichem Zufluss von Serum doch nicht so grell auf die Constitution des Serums reflectiren, als bei spärlichem. Es müssen sich alsdann in den Gesammtverhältnissen gerade geringere Differenzen herausstellen, als wenn nur wenig zu verwandelndes Material zuströmt. Dass übrigens das Material zur Gallenbildung [illegible]ugsweise in dem des Pfortaderblutes und nicht in den „al-[illegible]ten, absterbenden“ Blutkörperchen zu suchen sei, leuchtet

fast aus allen Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ein und wird aus den Vergleichungsanalysen des Blutkuchens oder der Blutkörperchen noch deutlicher hervorgehen.

Quantitative Bestimmung der coagulablen Materie der Blutkuchenflüssigkeit, ihres Eisen- und Salzgehalts. Berechnung der Extractivstoffe aus dem Verluste.

I. 8,5144 Gr. Cruor des Pfortaderblutes, mit Wasser stark verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert, gaben beim Kochen ein Coagulum, welches nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und zuletzt mit heissem Alkohol und nach dem Trocknen = 2,3642 Gr. wog; diese hinterliessen beim Verbrennen 0,0110 Gr. Asche, worin 0,0084 Gr. Eisenoxyd gefunden wurden. 7,366 Gr. Cruor, wohl getrocknet und eingeäschert, lieferten 0,0630 Gr. Salze, in denen 0,007 Gr. Eisenoxyd gefunden wurden.

6,504 Gr. Cruor des Lebervenenblutes lieferten 1,9942 Gr. coagulabler Materie, die 0,007 Gr. Asche mit 0,0038 Gr. Eisenoxyd hinterliess.

9,071 Gr. Cruor desselben Blutes hinterliessen nach dem Trocknen und Verbrennen 0,0920 Gr. Asche, worin 0,005 Gr. Eisenoxyd.

II. 11,5033 Gr. Cruor des Pfortaderblutes gaben 3,0825 Gr. coagulabler Materie, in welcher 0,203 Gr. Asche und darin 0,0148 Gr. Eisenoxyd enthalten waren. 4,8060 Gr. desselben Cruors gaben nach dem Trocknen und Verbrennen 0,0481 Gr. Asche, worin 0,0061 Gr. Eisenoxyd.

14,0182 Gr. Cruor des Lebervenenblutes lieferten 4,0575 Gr. coagulabler Materie mit 0,295 Gr. Asche, worin 0,0152 Gr. Eisenoxyd. 11,0618 Gr. Cruor desselben Blutes erzeugten beim Trocknen und Einäschern 0,1043 Gr. Salze, worin 0,0122 Gr. Eisenoxyd.

V. 7,3397 Gr. Cruor vom Pfortaderblute enthielt 1,6575 Gr. coagulabler Materie mit 0,0115 Gr. Asche, worin 0,0084 Gr. Eisenoxyd. 5,3060 Gr. Cruor desselben Blutes lieferten nach dem Trocknen und Verbrennen 0,0414 Gr. Asche, worin 0,0054 Gr. Eisenoxyd.

6,7051 Gr. Cruor vom Lebervenenblute gab 1,8560 Gr. Coagulum mit 0,0135 Gr. Asche, worin 0,070 Gr. Eisenoxyd.

2,4503 Gr. Cruor desselben Blutes enthielten 0,0235 Gr. Mineralstoffe, worunter 0,0026 Gr. Eisenoxyd.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass in der procentischen Zusammenstellung dieser Bestimmungen die coagulable Materie aschenfrei berechnet und ihr ausserdem der Sauerstoff des gefundenen Eisenoxyds zugerechnet ist. Die Extractivstoffe ergeben sich aus den Differenzen des festen Rückstands und der Summe der direct bestimmten Stoffe. Das Eisenoxyd wurde doppelt bestimmt in der Asche des festen Rückstands so wie in der des Coagulums, da hier wegen der höchst geringen Mengen des fraglichen Stoffs eine solche Controle unerlässlich erschien. Auch nur der Eisenbestimmung halber wurden zur Ermittlung der coagulablen Materien des Cruors so grosse Mengen verwendet, wie sie nach den gewöhnlichen Regeln zoochemischer Analyse, um genaue Messungen zu erhalten, sonst nicht verbraucht werden dürfen. Aus dem Eisengehalte den Gehalt an Hämatin zu berechnen, habe ich hier unterlassen, da sich alsdann diese Zusammenstellung allzusehr von den directen Ergebnissen der Beobachtung entfernen würde.

	Nr. I.		Nr. II.		Nr. V.	
Cruor.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.
Wasser	69,291	65,197	70,189	66,837	76,660	69,787
Coagulable Materie	27,668	30,570	26,660	28,768	22,461	27,511
Eisen (metall.)	0,066	0,038	0,088	0,076	0,079	0,071
Fette u. Extractivst.	2,216	3,236	2,356	3,504	0,152	1,775
Salze	0,759	0,959	0,707	0,815	0,648	0,856

Obgleich ich auch beim Cruor, ganz wie beim Serum, den festen Rückstand mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und somit quantitativ den Gehalt an Fett wie an Extractivstoffen zu bestimmen gesucht habe, so unterlasse ich es doch, hier die Zahlenresultate mitzutheilen, da diese Art der Analyse des Cruors zu keinen einigermaassen genauern Resultaten führen kann. Was wir oben bereits über Misslichkeit der Fettbestimmung im Cruor erwähnt haben, gilt fast in höherm Grade noch von den andern extractiven Materien; diesen gesellen sich nicht bloss Hämatin, sondern auch andere Stoffe bei, die erst durch die Behandlung mit heissem Wasser oder durch das starke Trocknen erzeugt zu werden scheinen; wenigstens bedarf dieser Gegenstand an sich erst noch einer besondern Untersuchung. Wir stellen deshalb die Proportionen der festen Bestandtheile des

Cruors unter einander zusammen, wie sie sich nach obigen Analysen des feuchten Cruors berechnen.

Feste Stoffe d. Cruors.	Nr. I.		Nr. II.		Nr. V.	
	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.
Coagulable Materie	90,097	87,837	89,430	86,747	96,233	91,056
Eisen	0,215	0,109	0,295	0,229	0,338	0,235
Fett u. Extract.	7,216	9,299	7,903	10,566	0,649	5,876
Salze	2,472	2,755	2,372	2,458	2,780	2,833

Eine oberflächliche Betrachtung dieser Tabellen lässt schon erkennen, dass rücksichtlich des Cruors beider Blutarten ziemlich dieselben Verhältnisse stattfinden, wie wir sie beim Vergleiche der Serumbestandtheile beider Blutarten kennen gelernt haben. Verminderung des Wassers und der coagulablen Materie und Vermehrung der Extractivstoffe; die Grössen der Abweichungen sind indessen bei Weitem geringer, als beim Serum. *Ein* auffallender und sehr bemerkenswerther Unterschied stellt sich jedoch heraus, dass im Cruor (im directesten Gegensatz zum Serum) nach dem Durchgange des Blutes durch die Lebercapillaren mehr *Salze* enthalten sind, als im Cruor des von der Pfortader aus der Leber zuströmenden Blutes. Die im Ganzen nur geringere Steigerung des Salzgehalts im Cruor der Lebervenen würde wohl nur als eine relative (durch Verminderung der coagulablen Materie und des Wassers bedingte) anzusehen sein, wenn nicht der Cruor des Lebervenenblutes weit mehr feste Serumbestandtheile eingeschlossen hielte, als der des Pfortaderblutes, und dadurch gerade die Zunahme der Zahl der Salze herabgedrückt werden müsste. Es lässt sich also schon hieraus schliessen, dass die Zunahme der Salze im Lebervenencruor eine absolute ist, und dass ein Theil der aus dem Serum bei dessen Durchgange durch die Leber verschwindenden Salze in der That nicht mit der Galle ausgeschieden wird, sondern im Blute verbleibend in die Zellen desselben übergeht. Es dürfte wohl auch hieraus recht deutlich hervorgehen, dass den Blutzellen gewisse lösliche Salze ganz unabhängig vom Serum angehören müssen, und dass die Blutkörperchen nicht als bloss durchtränkt von der Lösung der Serumsalze angesehen werden dürfen.

Was die Verschiedenheit des *Eisengehalts* in beiden Blutarten betrifft, so weist diese, möge man die Zusammensetzung des feuchten oder des trocknen Cruors vergleichen, darauf hin, dass in den Blutzellen des Pfortaderblutes mehr Eisen enthalten

ist, als in denen des Lebervenenblutes; diess scheint mit den Behauptungen Derer in einigem Einklange zu stehen, denen die Körperchen des Pfortaderblutes stärker tingirt vorgekommen sind, als die andern Blutes, andrerseits könnte aber wohl die oben erwähnte Verschiedenheit der Färbung des Pfortader- und Lebervenenblutkuchens wenigstens zum Theil von dem verschiedenen Gehalte an Eisen, d. h. an Hämatin, abhängig sein. Indessen lässt sich hierüber nicht eher entscheiden, als bis wir erfahren haben, wie viel Serum im Cruor des einen und wie viel in dem des andern eingeschlossen sei: denn enthielte der Lebervenenblutkuchen sehr viel mehr Serum, als der der Pfortader, so müsste nothwendiger Weise der Eisengehalt des erstern dem des letztern gegenüber sehr herabgedrückt erscheinen.

Der *Einfluss der Verdauung* beschränkt sich nach den hier von den verschiedenen Cruorarten vorliegenden Analysen auf die oben bereits beim Serum angedeuteten Verhältnisse. Der Cruor in beiden Blutarten ist 10 St. nach Aufnahme der Nahrungsmittel wasserreicher als 5 St. nach derselben, eine Erfahrung, die durch den grössern Gehalt des in beiden Cruorarten eingeschlossenen Serums bedingt ist. Bemerkenswerth ist aber, dass sich nach beendeter Verdauung (10 St. nach Aufnahme der Nahrungsmittel) in beiden Cruorarten (vergleiche man die Zusammensetzung der feuchten oder der getrockneten) bei Weitem weniger Extractivstoffe finden, als vor Beendung der Verdauung (5 St. nach dem Füttern); die Differenz ist so gross, dass sich im Lebervenenblutcruor (10 St. n. d. F.) weniger Extractivstoffe finden, als sonst (5 St. n. d. F.) im Pfortaderblutkuchen. Die Progression aber, die zwischen dem Extractgehalte des Pfortadercruors und Lebervenencruors stattfindet, scheint während wie nach der Verdauung dieselbe, also unabhängig von dieser zu sein, obwohl die oben sub V. berechneten Zahlen eine durchaus verschiedene Proportion ergeben. Die Zahl der Extractivstoffe im Pfortaderblutcruor Nr. V. ist zu gering; es hat nämlich bei der Bestimmung des festen Rückstands desselben ein Verlust stattgefunden; da Salze und coagulable Materien direct bestimmt wurden, so musste sich bei der Berechnung der Extractivstoffe aus der Differenz des festen Rückstands und jener Bestandtheile der Fehler auf diese Stoffe übertragen. Obgleich dieser Fehler aus der eben angeführten Analyse von Analyse Nr. VI. leicht

corrigirt werden konnte, so führten wir die vorliegende Berechnung doch pflichtschuldigst ohne Emendation aus, da die Berechnung dieser Stoffe trotzdem immer eine fingirte Grösse bleiben würde.

Eine bessere Einsicht in die Stoffbewegungen, welche im Blute zwischen Zellen und Intercellularflüssigkeit und bei dem Durchgange des Blutes durch gewisse Organe in quantitativer wie in qualitativer Hinsicht vor sich gehen, wird man nur dann erlangen können, wenn es gelungen sein wird, genau die Menge der im Blute suspendirten Zellen und ihrer Bestandtheile, so wie die der Intercellularflüssigkeit (d. h. des Liquor sanguinis, des Plasma's) zu ermitteln. Diess ist ein längst gefühltes Bedürfniss, welches man durch solche Surrogate, wie Berechnung der trocknen Blutkörperchen u. s. w., nur kärglich zu befriedigen vermocht hat. C. Schmidt hat jüngst (Characteristik der Cholera, Leipzig und Mitau 1850, S. 16—28) einen bedeutenden Schritt näher gethan zur Lösung jenes Problems; derselbe ist durch mehrere geistvoll durchgeführte Untersuchungen zu dem Resultate gelangt, dass die nach Prevost und Dumas für sogenannte trockne Blutkörperchen berechnete Zahl mit 4 zu vervielfältigen ist, um den Gehalt des Blutes an feuchten Blutzellen zu erfahren. Ich glaube auf einem andern Wege dem Ziele nahe zu sein (ohne einen solchen constanten Coëfficienten für jedes einzelne, der Untersuchung vorliegende Blut), den Gehalt an Zellen bestimmen zu können; die bis jetzt mir vorliegenden Versuche dieser Art bestätigen nahe zu die Schmidt'sche Berechnungsweise als eine der Wahrheit sehr nahe kommende Methode. Kann aber auch das Schmidt'sche Verfahren nur zu approximativen Bestimmungen führen (denn es ist schon an sich klar, dass Reichthum oder Armuth des Bluts an farblosen Blutzellen und manche andere Verhältnisse jenen Coëfficienten modificiren müssen), so ist sie doch für jetzt noch das einzige Mittel, um den Gehalt der Blutzellen an löslichen, nicht coagulablen Bestandtheilen zur Anschauung zu bringen, und um aus einer Blutanalyse sichere Folgerungen über gewisse thierische Stoffbewegungen, kurz wahrhaft physiologische Schlüsse ableiten zu können. Folgende Tabelle, in welcher die Schmidt'sche Berechnungsweise nach eigenen Bestimmungen etwas modificirt ist, giebt daher nur ein allgemeineres Bild (da die einzelnen

Zahlen nur als approximative Bestimmungen angesehen werde dürfen) über die Vertheilung der löslichen und coagulablen Stoff auf Zellen und Intercellularflüssigkeit in den verschiedenen Arte untersuchten Blutes.

	Nr. I. Pf.	Nr. I. Lv.	Nr. II. Pf.	Nr. II. Lv.	Nr. V. Pf.	Nr. V. Lv.
Blutzellen	600,520	776,396	572,632	743,400	256,928	578,476
Intercellularflgk.	399,480	223,604	427,368	256,600	743,072	421,524
	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000
Blutzellen	600,520	776,396	572,632	743,400	256,928	578,476
Wasser	405,275	486,785	389,914	474,190	181,977	366,164
Coagulable Materie	176,420	255,941	163,326	234,852	73,182	197,026
Eisen (metall.)	0,430	0,325	0,569	0,041	0,279	0,584
Fett u. Extractivst.	13,958	25,692	14,848	27,568	—	9,838
Salze	4,445	7,653	3,975	6,149	1,490	4,902
Intercellularfl.	399,480	223,604	427,368	256,600	743,072	421,524
Wasser	363,938	199,674	387,530	229,690	679,440	376,927
Fibrin	5,010	—	4,240	—	5,920	—
Albumin	24,453	16,703	29,663	19,952	44,346	32,449
Fette	1,103	0,640	1,154	0,634	2,172	1,112
Extractivstoffe	1,887	5,017	1,223	4,464	5,080	7,566
Salze	3,089	1,570	3,618	1,860	6,111	1,465

Nach dieser Uebersicht möchten wir zuerst unser Augen merk auf die Mengen des *in dem Cruor* der verschiedenen Blut arten *eingeschlossenen Serums* richten. Es stellt sich hier da ganz unerwartete Verhältniss heraus, dass im Cruor der ver schiedenen Blutarten eines und desselben Thieres gleich vi Blutkörperchen von derselben Gewichtsmenge Serum umgebe sind, trotz der verschiedenen Dichtigkeit des Serums beider Blut arten. 1000 Th. Blutkörperchen sind im Cruor des Pfortader wie des Lebervenenblutes von Nr. I. mit nahe 180 Th. Serum

noch vermengt, in den beiden Cruorarten von Nr. II. mit 133 Th. und in dem von Nr. V. mit ungefähr 340 Th. Ein ganz analoges Resultat stellt sich heraus, wenn wir die oben für Nr. III. IV. und VI. gemachten Bestimmungen der Berechnung des im Cruor eingeschlossenen Serums zu Grunde legen. Dieser Umstand ist um so auffallender, als nicht nur das Serum in beiden Blutarten sich durch den Gehalt an festen Bestandtheilen unterscheidet, sondern als auch, wie wir gesehen haben, die Blutkörperchen des Pfortaderblutes sich ganz anders zusammenzulagern pflegen, als die des Lebervenenblutes. Sollten weitere Untersuchungen diese Erfahrung bestätigen, so würde noch der Umstand Beachtung verdienen, dass in Nr. V. und VI. (10 St. nach dem letzten Futter), wo beide Blutarten reicher an Serum, ärmer an Zellen sind, der Cruor weit mehr Serum einschliesst, als in den andern Fällen.

Von der Verringerung des *Albumins* beim Durchtritte des Blutes durch die Lebercapillaren ist schon oben beim Vergleiche des Serums der beiderseitigen Blutarten die Rede gewesen; diese Verminderung wird noch augenfälliger beim Vergleiche des Gesammtblutes. In einer gleich grossen Menge Lebervenenblutes findet sich fast genau $^1/_3$ Albumin weniger, als im entsprechenden Pfortaderblute. Die Differenzen in den übrigen dem Serum angehörigen Blutbestandtheilen treten in der Gesammtanalyse beider Blutarten um so mehr hervor, da das Lebervenenblut constant ärmer an Serum ist, als das der Pfortader. Doch ehe wir aus obigen Gesammtanalysen beider Blutarten weitere Folgerungen ableiten, suchen wir die *Constitution der Zellen beider Blutarten* für sich vergleichsfähig zu machen durch Berechnung obiger Ergebnisse auf 100 Th., wie in folgender Tabelle geschehen ist.

	Nr. I.		Nr. II.		Nr. V.	
Blutzellen.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.	Pf.	Lv.
Wasser	67,487	62,698	68,092	63,788	70,829	63,299
Coagulable Materie	29,377	32,965	28,522	31,591	28,483	34,059
Eisen	0,071	0,042	0,099	0,086	0,108	0,094
Fett u. Extractivst.	2,323	3,309	2,593	3,708	—	1,701
Salze	0,742	0,986	0,694	0,827	0,580	0,847

Ehe wir die Unterschiede in der Constitution der Blutzelle der Pfortader und Lebervenen einzeln betrachten, sei hier die

vorläufige Bemerkung erlaubt, dass die Zusammensetzung der Pfortaderblutzelle sich sehr wenig von der Zelle anderer Venen unterscheidet; anderes Venenblut enthält Zellen, die nach den mir bis jetzt vorliegenden Untersuchungen durchschnittlich 31,5 p. C. feste Bestandtheile, unter diesen 29 bis 30 Th. Globulin und Hämatin und 0,3 bis 0,6 Th. Salze enthalten. Es geht also auch hieraus wiederum hervor, dass das Pfortaderblut sehr wenig von anderm Venenblut verschieden ist, während das Lebervenenblut ganz eigenthümliche Verhältnisse zeigt.

Zunächst ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass die Blutzellen des Lebervenenblutes mehr *feste Bestandtheile* und weniger *Wasser* enthalten, als die des Pfortaderblutes; diese Erfahrung war gar nicht anders zu erwarten, da das Serum der Lebervene bei Weitem dichter ist, als das der Pfortader. Beherzigenswerth ist aber der Umstand, dass die Verminderung des Gehalts an Blutkörperchen nach beendeter Verdauung keinen Einfluss auf das Verhältniss zwischen Wasser und festen Bestandtheilen der Blutkörperchen selbst weder im Pfortaderblute noch im Lebervenenblute ausübt; das Pfortaderblutkörperchen enthält während der Verdauung wie nach derselben circa 68 p. C. Wasser, das Lebervenenblutkörperchen aber etwas über 63 p. C. Der Wassergehalt in Nr. V. Pf. ist wegen des oben bereits erwähnten Fehlers etwas zu hoch ausgefallen. Während der Verdauung enthält die Pfortaderblutzelle ungefähr 3 p. C. *coagulablen Stoffs* weniger, als die Lebervenenblutzelle. Nach beendeter Verdauung ist die Differenz etwas grösser; das Lebervenenblutkörperchen enthält fast 2 p. C. coagulablen Stoffs mehr, als während der Verdauung, wogegen das Pfortaderblutkörperchen während wie nach der Verdauung fast gleich viel coagulablen Stoffs führt.

Interessanter noch ist die Verschiedenheit im *Eisengehalte* beider Arten von Blutkörperchen, auf welche kaum ein grosser Werth zu legen sein möchte, wenn nicht auch in den oben mitgetheilten Bestimmungen des Eisengehalts im Gesammtblute sich constant herausgestellt hätte, dass im Lebervenenblute relativ weniger Eisen enthalten ist, als im Pfortaderblute. Wenn man das Verhältniss des Eisens zu den übrigen festen Bestandtheilen der Blutkörperchen in Betracht zieht, so wird die Differenz zwischen dem Hämatingehalte der Pfortaderblutkörperchen

und derer des Lebervenenblutes noch sichtlicher. Ob der Mindergehalt an Eisen in den Blutkörperchen des Lebervenenblutes lediglich durch das Auftreten zahlreicher farbloser Blutzellen oder durch directen Austritt von Eisen aus dem Blute in die Galle oder andere Verhältnisse bedingt werde, muss wenigstens so lange dahingestellt bleiben, als nicht noch genauere Bestimmungen des Eisengehalts beider Blutarten vorliegen. Eben so unentschieden muss es bleiben, ob die in Nr. V. gefundenen grössern Mengen von Eisen nur zufällig in beiden Blutarten vorhanden waren, oder ob die Blutzellen beider Blutarten nach beendeter Verdauung überhaupt reicher an Eisen sind.

Ganz wie im Serum des Lebervenenblutes finden wir auch in den Zellen desselben die *Extractivstoffe* in grösserer Menge als in denen des Pfortaderblutes; ja aus der Uebersicht der Constitution des Gesammtblutes ergiebt sich, dass die Blutzellen überhaupt weit mehr die Träger der Extractivstoffe sind, als die Intercellularflüssigkeit, trotzdem dass die letztere für sich absolut weit mehr dieser Stoffe aufgelöst enthält, als eine gleich grosse Gewichtsmenge Blutzellen. Ganz so wie beim Serum, finden wir, dass nach vollendeter Verdauung auch in den Blutzellen weniger extractive Materien enthalten sind, als während derselben. Das entgegengesetzte Verhältniss gilt von den *Salzen*: während die Intercellularflüssigkeit bei ihrem Durchtritte durch die Leber Salze verliert, sehen wir die Blutzellen reicher an Mineralstoffen werden. Dieser schon oben kurz berührte Umstand weist mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Salzgehalt der Intercellularflüssigkeit zum Theil in die im Lebervenenblute mit einem Male erscheinenden farblosen Blutzellen übergeht oder vielleicht zu deren Bildung mit beiträgt. Am ersichtlichsten ist dieses Verhältniss, wenn man in obiger Tabelle, die Gesammtconstitution der fraglichen Blutarten betreffend, die Zahlen der Salze in Zellen und Flüssigkeit der Pfortader mit denen der Lebervenen vergleicht.

Der Vergleich der Salze in beiden Blutarten kann uns vielleicht auf die Beantwortung einer wichtigen Frage leiten. Obigen Analysen zufolge finden sich im Pfortaderblute constant fast genau 7,5 p. m. Salze, im Lebervenenblute dagegen ebenfalls ziemlich übereinstimmend (während und nach der Verdauung) 8,5 p. m. Das Blut nimmt nun in der Leber schwerlich Salze

auf, ja sicher verliert es welche, da mit der Galle wenigstens viel Chloralkalien austreten. Das 1 p. m. betragende Plus von Salzen im Lebervenenblute lässt sich also nicht anders erklären, als dass ein entsprechender Theil organischer Materie sammt Wasser in den Lebercapillaren verloren gegangen ist. Dieser Verlust kann nun nicht die Blutkörperchen betreffen, denn diese sind mindestens relativ vermehrt, die farblosen aber absolut: daher kann jener Verlust sich nur auf die Intercellularflüssigkeit beziehen; da nun auf 1 Th. Salze ungefähr 120 Th. Intercellularflüssigkeit kommen, so müssen von 1000 Th. Pfortaderblut in der Leber mindestens 120 Th. Intercellularflüssigkeit verloren gehen, um das (1 p. m.) Plus der Salze im Lebervenenblute zu bedingen. Nun gehen aber in die Galle (und wohl auch in die Lymphgefässe) nicht bloss die Umwandlungsproducte jener Menge von Intercellularflüssigkeit über, sondern ebenfalls noch Salze. Der Verlust an Blutflüssigkeit muss daher noch viel bedeutender sein als der aus dem Plus von Salzen im Lebervenenblute berechnete. Verlieren nämlich 1000 Th. Pfortaderblut 120 Th. Intercellularflüssigkeit, so würde das Lebervenenblut aus 682 Th. Blutzellen und 318 Th. Blutflüssigkeit zusammengesetzt gefunden werden müssen; dann wären aber, wie gesagt, immer noch keine Salze zur Gallenbildung da. Nehmen wir an, dass die Blutkörperchen in der Leber keine Zunahme erleiden, dass aber 1000 Th. Pfortaderblut beim Durchgange durch die Leber 200 Th. Intercellularflüssigkeit verlieren, so würde die daraus resultirende Zusammensetzung des Lebervenenblutes in 1000 Th. = 750 Th. Zellen und 250 Th. Flüssigkeit ergeben, ein Verhältniss, wie wir es in der That 5 St. nach Aufnahme von Nahrungsmitteln (und zwar in 4 Fällen) gefunden haben. Dabei blieben noch die Salze von 80 Th. Intercellularflüssigkeit = 0,66 Th. für die Gallenbildung übrig. Unter einer gleichen Voraussetzung müsste das 10 St. nach Aufnahme von Nahrungsmitteln sich in die Leber ergiessende Blut sein halbes Gewicht an Serum (also 500 Th. von 1000 Th. Blut) verlieren, um nach seinem Durchgange durch die Lebercapillaren die Constitution des Lebervenenblutes (10 St. n. d. F.) zu erlangen. So sehr diese Berechnung im Einklange mit der Erfahrung, dass 10 St. nach dem Essen die Gallenabsonderung am reichlichsten ist, auch stehen mag, so bleibt doch der Verlust der ganzen Hälfte des

Gesammtblutes in der Leber im höchsten Grade unwahrscheinlich. Das Plus der Blutzellen und das Minus der Blutflüssigkeit im Lebervenenblute (dem Pfortaderblute gegenüber) kann also nicht allein auf einer absoluten Verminderung der Intercellularflüssigkeit beruhen, sondern sie muss zugleich auch durch eine absolute Vermehrung der Blutzellen bedingt werden, eine Folgerung, die durch die directe Beobachtung einer ungewöhnlichen Zunahme farbloser Blutkörperchen im Lebervenenblute wesentlich unterstützt wird.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchungen, die wir durchaus nur als vorläufige betrachtet wissen möchten, kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Das Pfortaderblut der Pferde zeigt 5 und 10 Stunden nach Aufnahme von Nahrungsmitteln in seinen physikalischen Eigenschaften ebensowenig als in seiner chemischen Constitution eine wesentliche Verschiedenheit von gewöhnlichem Venenblute.

2) Des Lebervenenblutes rothe Zellen sind kleiner und zugleich weniger linsenförmig als die des Pfortaderblutes.

3) Auch Pfortaderblut enthält, gleich dem anderer Venen, farblose Körperchen. Das Lebervenenblut enthält weit mehr farblose Zellen als das irgend einer andern Vene (ausser dem der Milz); diese Zellen sind aber im Lebervenenblute unter einander sehr verschieden, theils in ihrer Grösse, theils in ihrer Gestalt.

4) Der Faserstoff des Pfortaderblutes der Pferde ist identisch mit dem andern Venenblutes.

5) Das Lebervenenblut enthält entweder gar kein Fibrin, oder zuweilen nur höchst geringe Mengen.

6) Die Hüllenmembranen der grossen Mehrzahl der farbigen Blutkörperchen der Lebervene sind durch Wasser nicht unsichtbar zu machen.

7) Im Pfortaderblute findet sich äusserst wenig Zucker, im Lebervenenblute dagegen mehr als in dem jeder andern Vene.

8) Die eigenthümlichen Bestandtheile der Galle oder ihre nächsten Zersetzungsproducte sind im Pfortaderblute nicht nachzuweisen.

9) Das Lebervenenblut scheidet stets mehr Cruor und we-

[illegible] hier nach Arterienbl[illegible]
[illegible] dem Füttern durchschnittlich $\frac{1}{5}$ mehr Bl[illegible]
[illegible] Blut der Pfortader.

[illegible] des Serums beider Blutarten schwankt [illegible]
[illegible] der Verdauung: die festen Be-
[illegible] differiren zwischen 7,7 und
[illegible] Serums der Lebervene nur zwischen 10,5 und
[illegible]

[illegible] enthält mehr Alb[illegible]
[illegible] Extractivstoffe, als das
[illegible] Pfortaderblutes. Vergleicht man aber nur
[illegible] Rückstandes beider Blutsera unter
[illegible] im Serumrückstande des Lebervenen-
[illegible] Albumin, $\frac{1}{4}$ weniger Fett, 2 bis 3
[illegible] die Hälfte weniger Salze als
[illegible] entsprechenden Pfortaderblutes.

[illegible] des Pfortaderblutes sind reicher an Was-
[illegible] dagegen ärmer an Globulin, Ex-
[illegible] als die des Lebervenenblutes.

[illegible] Lebervenenblut sind 10 St. nach
[illegible] ärmer an Blutzellen, als 5 St.
[illegible] Differenzen zwischen Pfortader-
[illegible] sind 10 St. nach dem Füttern durchgängig
[illegible] als 5 St. nach demselben.

[illegible] Schlussfolgerungen, zu denen wir
[illegible] veranlasst werden, sind:

[illegible] der Leber aus Substanzen gebil-
[illegible] chemische Aehnlichkeit mit den Hauptsubstan-
[illegible] zeigt.

[illegible] gewisse Menge Fibrin zu Grunde,
[illegible] zur Bildung farbloser Blutzellen
[illegible] Gallenbereitung und vielleicht zur Zuk-
[illegible]

[illegible] Hypothese, dass in der Leber Zucker be-
[illegible] in diesen Versuchen volle Bestätigung.

[illegible] wird ein grosser Theil des derselben zu-
[illegible] metamorphosirt und wahrscheinlich vorzugs-
[illegible] neuer Blutzellen verwendet.

[illegible] werden neben der Galle eine Menge Ex-

...ctivstoffe gebildet, welche ebensowohl in den Zellen als in ... Intercellularflüssigkeit des Lebervenenblutes angehäuft ge-...nden werden und von dort in die Gesammtblutmasse über-gehen.

6) Die Serumsalze des Pfortaderblutes werden zum Theil zur Gallenbildung verwendet, zum grössern Theil aber treten sie in die Blutzellen des Lebervenenblutes über.

7) Nicht die Blutkörperchen des Pfortaderblutes, sondern dessen Intercellularflüssigkeit liefert die Stoffe, aus welchen Galle gebildet wird.

8) In den Lebercapillaren wird entweder die Zahl der Blutkörperchen vermehrt (d. h. es werden neue gebildet) oder jedes einzelne muss eine erhebliche Zunahme an festen Substanzen erleiden; die erstere Deutungsweise der vorliegenden Thatsachen ist die wahrscheinlichere.

9) Zehn Stunden nach dem Füttern der Pferde muss die Gallenabsonderung derselben reichlicher sein, als 5 St. nach demselben.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass mehrere der hier gemachten Folgerungen noch weiterer Bestätigung bedürfen durch Anstellung einer grössern Reihe von Vergleichungsanalysen, mit denen wir eben noch beschäftigt sind. Mehrere der Ergebnisse, vorliegender Versuche haben uns mehr zu Aufstellung neuer Fragen veranlasst, als zu inductiven Schlüssen berechtigt. Besondere Beachtung verdient noch das Verhältniss der verschiedenen Salze in beiden Blutarten und insbesondere ihre verschiedenartige Vertheilung auf Blutzellen und Intercellularflüssigkeit. Der Prüfstein aber der Schlüsse, die aus der Untersuchung beider Blutarten gezogen werden mögen, wird eine beziehungsweise Untersuchung der Galle der Pferde sein, eine Untersuchung, die bis jetzt noch nicht zu recht schlussfertigen Resultaten geführt hat, da immer wegen Mangels der Gallenblase bei Pferden nur sehr geringe Quantitäten dieser Flüssigkeit erlangt werden können. Vorstehende Mittheilung möge aber um so mehr als eine vorläufige betrachtet werden, als sie nur dazu dienen soll, die Wege anzudeuten, auf welchen wir die Verschiedenheit des Blutes in verschiedenen Gefässen, die Veränderung desselben in verschiedenen Capillarsystemen, den Einfluss einzelner Organe

auf die Constitution des Blutes und gewisser Secretionsverhältnisse zu erforschen gedenken. Es dürfte aber Manchem vielleicht auffallend erscheinen, dass wir von den uns bereits vorliegenden Untersuchungen gerade die über das Blut der Pfortader und Lebervenen als Beispiel gewählt haben, da ja hierbei das endliche Urtheil über die Umwandlung des Blutes in der Leber durch den Zufluss des von der Leberarterie herrührenden Blutes getrübt wird. Die Zufuhr des Blutes von Seiten der Leberarterie ist keineswegs unberücksichtigt zu lassen, allein ihr Einfluss auf die Constitution des Lebervenenblutes wird für nicht erheblich gehalten werden können, wenn man erwägt, erstens, dass das Blut jener Arterie, nachdem es zur Ernährung der Gefässe und Gänge der Leber gedient hat, durch die *Venulae advehentes* den Verzweigungen der Pfortader zuströmt, um in deren Capillaren mit an den dort vor sich gehenden Processen Theil zu nehmen, und dass das Lumen der Leberarterie (nach Krause) nur 4,909 Quadratlinien, das des Pfortaderstammes aber = 38,484 Quadratlinien hält, und dass endlich die Lymphgefässe wahrscheinlich nur das Material, welches aus der durch die Leberarterie vermittelten Ernährung der Lebergefässe und Gänge hervorgegangen ist, und ausser diesem vielleicht noch bereits gebildete Gallenstoffe abführen. Wenn diese Gründe uns also nicht abhalten konnten, einen Vergleich zwischen der Constitution des Pfortaderblutes und jenes der Lebervenen anzustellen, so bestimmten uns dazu vielmehr ebensowohl das Volumen oder die Grösse des betreffenden Organes, als der Umstand, dass in keinem Organe des Säugethiers der Blutlauf so langsam von Statten geht und daher das Blut selbst tiefer eingreifende Umwandlungen erleiden kann, als in der Leber.

Schliesslich muss ich noch Herrn Prof. Dr. Pieschel in Dresden öffentlich meinen Dank aussprechen für seine vielfachen Bemühungen und Rathschläge, deren ich mich bei Beschaffung des Untersuchungsmaterials zu erfreuen hatte.

XXXIX.

Donarium, ein neues Metall.

Hr. H. Rose berichtete in der Sitzung der Berliner Academie r Wissenschaften am 3. April über die Auffindung des Oxyds ıes neuen Metalls, welches Hr. Bergmann in Bonn aus ıem Minerale von Brevig in Norwegen dargestellt hat.

Das Mineral hatte Hr. Bergmann von dem Mineralien- ndler Dr. Krantz erhalten, der dasselbe *Orangit* nennt. Es steht im Wesentlichen ausser Wasser nur aus Kieselsäure und n neuen Oxyde; von letzterem enthält es $74^1/_2$ p. C. gegen $^1/_2$ p. C. Kieselsäure. Es lässt sich leicht durch Chlorwasser- ffsäure zersetzen, und giebt damit eine klare Gallerte. Wird Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden, so kann s neue Oxyd aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak fällt werden.

Das Oxyd hat sehr viele Aehnlichkeit mit der Zirconerde, terscheidet sich indessen von derselben vorzüglich durch die nkelbraunrothe Farbe im geglühten Zustande, so wie auch rch das Verhalten gegen Reagentien. Es ist nach dem Glühen st unlöslich in Säuren, und selbst concentrirte Schwefelsäure t es nur nach langer Digestion auf. Man muss oft die über- hüssige Säure abrauchen, und den Rückstand mit neuer Schwe- säure behandeln, wenn eine vollständige Auflösung statt fin- n soll.

Das Oxydhydrat ist weiss, wird aber nach und nach etwas lblich. Es löst sich leicht in allen Säuren. Die Auflösungen ıd farblos; nur die in Chlorwasserstoffsäure ist gelb, so lange heiss ist, doch farblos nach dem Erkalten.

Aus den Auflösungen in Säuren wird das Oxydhydrat durch ıflösungen von Kali- und Natronhydrat als ein voluminöser ederschlag gefällt, der in einem Ueberschuss des Fällungsmit- s unauflöslich ist. Ammoniak verhält sich eben so.

Auflösungen von einfach kohlensaurem Kali und Natron brin- n zwar ebenfalls Fällungen hervor, die aber in einem Ueber-

schuss des Fällungsmittels sehr leicht und vollständig auflöslich sind. Durch Kochen der Auflösungen wird nichts gefällt; auch durch Zusatz von Chlorammonium wird darin kein Niederschlag erzeugt. Zweifach-kohlensaure Alkalien verhalten sich den einfach-kohlensauren ähnlich.

Kohlensaures Ammoniak erzeugt ebenfalls einen weissen Niederschlag, der leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst wird. Durch Erhitzen der Auflösung wird aber eine Fällung erzeugt, die sich beim Erkalten nicht wieder auflöst, auch wenn noch viel kohlensaures Ammoniak vorhanden ist. Der Niederschlag ist schwer, und enthält keine Kohlensäure, wohl aber Ammoniak.

Durch phosphorsaures Natron wird ein weisser gallertartiger Niederschlag erzeugt, der in kohlensauren Alkalien auflöslich ist.

Durch oxalsaure Alkalien entsteht ein dicker weisser Niederschlag, der in freier Oxalsäure nicht löslich ist. Durch eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure wird er beim Erhitzen gelöst; beim Erkalten aber trübt sich die klare Auflösung wieder. Durch kohlensaure Alkalien wird die Fällung gelöst.

Durch eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali entsteht nach und nach ein Niederschlag, der aber durch viel Wasser und durch wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst wird.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den neutralen Auflösungen einen fast fleischfarbenen, ins Bräunliche sich ziehenden Niederschlag, der mit Säuren eine trübe Auflösung bildet.

Kohlensaure Baryterde schlägt schon in der Kälte das Oxyd aus einer Auflösung vollständig nieder; beim Kochen erfolgt die Ausscheidung sehr schnell.

Schwefelammonium bringt einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag hervor, der in einem Uebermaass des Fällungsmittels nicht gelöst wird.

Kaliumeisencyanid, Schwefelwasserstoffwasser und Galläpfeltinctur bringen in den Auflösungen des Oxyds keine Veränderung hervor.

Wird das rothe Oxyd mit reinen oder kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen, so löst sich nichts darin auf; das Oxyd wird dadurch in Säuren nicht löslicher.

Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit wenig Wasser wird ein flockiger Rückstand erhalten, der sich in vielem Wasser und in wenig Chlorwasserstoffsäure auflöst.

In Wasserstoffgas geglüht, verliert das rothe Oxyd allmählich seine Farbe, wird gelblich und endlich grau; aber nicht vollständig zu Metall reducirt.

Wird das Oxyd, mit Kohle gemengt, bei Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so verwandelt es sich in ein flüchtiges Chlorid, das ein Sublimat von weisser Farbe bildet. Die rückständige Kohle kann dann ohne Rückstand verbrannt werden, ein Beweis, dass die Erde keine Verbindung von zwei oder mehreren Oxyden ist. Wird das Chlorid mit Natrium gemengt und erhitzt, so wird es leicht und vollständig zu Metall reducirt, das bei der Behandlung der Masse mit Wasser zurückbleibt. Auch selbst aus dem Oxyde konnte Hr. Bergemann das Metall vermittelst Kaliums darstellen. Es ist ein kohlschwarzes Pulver, das mit Achat gerieben, Metallglanz zeigt. Wird etwas des Pulvers in die Flamme einer Lampe gestreut, so verbrennt es mit einem röthlichen Lichte zu rothem Oxyde. Chlorwasserstoffsäure wirkt selbst beim Erhitzen nicht auf das Metall, Salpetersäure in der Kälte auch nicht, doch beim Erhitzen, aber nur langsam; Königswasser hingegen schnell.

Das schwefelsaure Oxyd reagirt in der Auflösung sauer; wird dieselbe bis zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich, wird aber beim Erkalten wieder klar. Diess geschieht noch auffallender, wenn zu der Auflösung etwas Säure hinzugefügt wird. Das Salz, einer Temperatur von 110° ausgesetzt, enthielt gegen 47,734 p. C. von dem neuen Oxyd, 31,236 p. C. Schwefelsäure und 21,030 p. C. Wasser. Da das Oxyd eine schwache Base ist, und hinsichtlich seiner atomistischen Zusammensetzung zu den Basen $\dddot{R}$ gehört, so kann nach dieser Zusammensetzung für das Metall das Atomgewicht 997,4 und für das Oxyd 2294,8 angenommen werden.

Das salpetersaure Oxyd bildet kleine sternförmige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen, und im Wasser sehr leicht auflöslich sind.

Ein kohlensaures Salz des Oxyds scheint nicht zu existir
Das oxalsaure Salz ist von blendend weisser Farbe.

Hr. Bergemann hat das Metall des neuen Oxyds *Don rium* genannt.

XL.

Bericht über die in den Jahren 1849—18 auf dem Nickelwerke Klefva in Schwed angestellten Versuche, um die daselbst vo kommenden nickelhaltigen Magnetkiese a Nickel zu bearbeiten.

Von

B. G. Bredberg,

Mitglied der königl. Schwed. Akademie d. Wissensch. zu Stockholm

Die in den obenerwähnten Jahren bei dem Nickelwer Klefva *) im Kirchspiele Alsheda der Provinz Småland, vor nommenen Versuche waren veranlasst von dem Herrn J. Aschan, Titular-Oberbergrath und Commandeur des köni Wasaordens, der selbst seit dem Jahre 1838, da Berzeli den Nickelgehalt dieses Erzes entdeckte, mit seltenem Eifer u bedeutendem Aufwande diese für Schweden neue Metallp duction zu Stande gebracht hat, namentlich mit Beihülfe v mehreren technisch unterrichteten Männern.

Die Methoden, welche man in den ersten Jahren eingeschl gen hatte, waren so ziemlich analog mit denen, welche bei de Kupferprocess in Fahlun angewendet werden; da sie aber weg der Strengflüssigkeit des Nickelmetalls nicht gelingen konnte und die Hoffnung die metallische Masse flüssig zu halten a gegeben werden musste, begnügte man sich, die nickelhalti Legirung in *ausgesaigertem* Zustande, analog mit dem Frisc

*) Der eigentliche Name des Orts, wo die Schmelzwerke angele sind, ist Kibbe, seit längerer Zeit bekannt als der Ort, wo die gol haltigen Kiese aus der einzigen Goldgrube Schwedens, Aedelfors, dur Pochen und Waschen aufbereitet wurden. Die Gruben Aedelfors lieg eine Viertelmeile von hier.

eisen bei den Frischheerden darzustellen. — Noch ähnlicher war dieses Product den bei den Kupfersteinarbeiten in Schachtöfen gewöhnlich vorkommenden Eisensauen. Diese nickelhaltige Legirung bestand namentlich aus Eisen, Kupfer, Nickel, zum Theil regulinisch, zum Theil auch geschwefelt, alles in unbestimmten und wechselnden Verhältnissen. Diese nickelhaltigen Eisensauen mit einem ziemlich geringen Gehalt an Nickel, z. B. 5—7 p. C. wurden in offenen Gaarheerden gaargebrannt, wobei die Sauen unter reichlichem Zusatze von gepochtem Quarz niedergeschmolzen und die dabei gebildeten Eisensilikatschlacken abgelassen wurden. Dieses Verfahren musste mehrmals wiederholt, die Saue erkältet, ausgebrochen und wieder mit Quarz umgeschmolzen werden. Der Nickelgehalt wurde auf diese Art allmählich in der zuletzt zurückgebliebenen Metallmasse concentrirt, die man so lange als möglich flüssig im Heerde zu halten suchte, um sie durch Ablassung in Wasser granuliren zu können. Das granulirte Metall, wie es in den letzten Jahren nach England und Deutschland verkauft worden ist, hält

Nickel	70—80	p. C.
Kupfer	22—18	„ „
Eisen	$1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$	„ „

Früher, als man mit dem Granuliren anfing, wurde die Legirung wie sie aus dem Gaarheerde gebracht war, unter dem grossen Kupferhammer in kleinere Stücken zerhauen. Dieses Product hat einen sehr schönen glänzenden krystallinischen Bruch, weswegen man es *krystallisirter Nickel* im Handel genannt hat.

Ich habe nicht Gelegenheit gehabt den Nickelgehalt der Abfälle, Gaarschlacken u. s. w. bei dieser Operationsmethode auszumitteln. Nach den älteren Schlacken-Halden und den in dieser Zeit gehaltenen Journalen zu schliessen, muss doch der Metallverlust und Kohlenaufwand bei diesen Operationen ziemlich bedeutend gewesen sein. Davon hat man einen indirecten Beweis in der geringen Quantität Nickel, die aus ungefähr auf 30,000 Schiffspfund (d. h. 120,000 schwed. Centnern) zu schäzzendem nickelhaltigen Magnetkies in den Jahren 1838—1848 ausgebracht worden ist, verglichen mit den Angaben, die von Zeit zu Zeit über den Kohlenverbrauch aufgezeichnet sind. Wenn man vom Resultate der Berzelius'schen Analyse auch nur zwei Dritttheile als Durchschnittsgehalt annimmt, so findet man

doch den höchst bedeutenden Ertrag von sechshundert schwedische Schiffspfund (d. h. 2400 schwed. Centnern) reinen Nickelmetalls als den sehr wahrscheinlichen Totalgehalt der oben angegebenen Menge Magnetkieses, welche in den ebenerwähnten zehn Jahren niedergeschmolzen worden sind.

Ich habe dieses Resultat angegeben, ohne damit zu beabsichtigen die Verdienste der Männer, die früher bei dem Klefvawerke beschäftigt waren, auf irgend eine Weise herabzusetzen. Ich bin vielmehr schuldig und geneigt anzuerkennen, dass die Resultate der Arbeiten meiner Vorgänger mehrere Aufschlüsse von grossem Werthe gegeben haben, hauptsächlich in Hinsicht der Schwierigkeit das Nickelmetall neben den andern begleitenden Metallen, bei den ersten Reinigungsoperationen in reducirtem oder metallischem Zustande zu behandeln. Die fast unüberwindlichen Schwierigkeiten, die mit den Methoden, welche bis Frühahr 1849 angewandt wurden, verbunden waren, gaben mir auch die Veranlassung, gleich beim Anfange der Versuche im Mai 1849 von einer ganz anderen Ansicht in Hinsicht des Productes, das bei den Operationen hervorzubringen gesucht werden musste, auszugehen.

Seit längerer Zeit vertraut mit dem grossen consevirenden Einfluss des Schwefels auf die Metalle, und hauptsächlich auf die, welche man zu der Classe der sogenannten edleren Metalle rechnet, sah ich bald ein, dass eine zu frühe Absonderung des Schwefels gänzlich vermieden werden müsste, und dass daher die vorbereitenden Operationen, wenn man ein reines Ausbringen des Nickels aus dem Eisen bezwecken, und den Aufwand an Arbeitslohn und Kohlen möglichst vermeiden wollte, dieser Ansicht gemäss als Hauptgegenstand ein genaues und reines Ausbringen des Nickelgehalts aus dem Erze vermitteln mussten, daneben auch eine in Hinsicht der Arbeitskosten und des Kohlenaufwandes möglichst gutes Resultat zu Stande gebracht werden konnte.

Als Vorbereitung zu diesen Versuchen wurde im Mai 1849 der Anfang gemacht mit der Röstung des Erzes in pyramidalen Haufen, wie ich sie in einer andern Abhandlung beschrieben habe*).

*) Deutsch in Hartmann's Bergwerksfreund.

In der nämlichen Zeit wurde auch ein Hohofen aufgeführt mit denselben Dimensionen die ich bei den Kupferprocessen in Atvidaberg benutzt habe, und wovon auch in dem Berichte darüber eine Beschreibung und Zeichnung sich befindet.

Die Röstung des Magnetkieses ging genügend von Statten, und das geröstete Erz wurde im folgenden Monate Juni in einen Schachtofen niedergeschmolzen. Das Resultat in Hinsicht der Menge des niedergeschmolzenen Erzes und des erhaltenen Productes in Stein wurde um mehr als das Dreifache erhöhet. Die Ersparung an Kohlen betrug ungefähr die Hälfte des frühern Aufwandes.

Mehrere solche Campagnen wurden im Jahre 1849 gemacht. Eine ziemlich grosse Menge nickelhaltigen Steins war dann producirt. Der Nickelgehalt dieses Steins hielt sich in der Regel nicht über 6 p. C. Dieser Gehalt musste daher für die folgenden Operationen als viel zu gering betrachtet werden, welche diese Operationen auch am Ende sein würden. Von der unbedingten Nothwendigkeit durch eine zweckmässige Methode den Nickelgehalt zu erhöhen war ich auch bald überzeugt; so wie davon, dass dieses eben auf Kosten des Eisens als des Hauptbestandtheiles des Steines zu Stande gebracht werden musste.

In den Wintermonaten des Jahres 1850 wurden einige Versuche gemacht, durch wiederholte Schmelzung im Schachtofen den Stein zu concentriren, nachdem dieser auf zwei oder mehreren Feuern geröstet war.

Diese Versuche gaben das nämliche Resultat, wie die, welche früher in derselben Hinsicht angestellt waren, dass nämlich ein Stein, der in gewöhnlichen offenen Mauern geröstet ist, er möge mehr oder weniger Feuer durchgegangen sein, doch immer seine grosse Neigung beim Schmelzen mit den Eisensilikaten in Schachtöfen früh oder später, doch gewöhnlich sehr bald, das Ofengestell mit einer Saue zu füllen — und deswegen die ganze Operation ausserordentlich zu erschweren, behält.

Ich setzte mir also vor, die Methode hier einzuschlagen, welche ich für kupferhaltige Erze und Steine vor Kurzem ersonnen und zum Theil versucht hatte; eine Methode, die als eine Hauptsache das Zerkleinern des zu röstenden Erzes oder Steins zu Pulver, und das Rösten des Pulvers auf glühenden Eisen-

platten bedingt. Zu diesem Zweck wurde schon im Frühjahr 1850 ein solcher Röstofen aufgeführt und im Monat Juli in Betrieb gesetzt. Die Methode wird an einer andern Stelle dieses Berichts vollständiger beschrieben. Hier möge nur bemerkt werden, dass sie gleich einen Einfluss auf die Nickelprocesse zeigte, wichtiger und günstiger beinahe als ich es vorher vorauszusagen wagte. Die gleichmässige Röstung, die durch die Pulverform des Steines hervorgebracht werden kann, bewirkte einen vollständig reinen und guten Gang beim Schmelzen im Schachtofen und brachte den grossen Vortheil zu Wege, dass die niemals früher ausgebliebene Eisensauenbildung ganz vermieden werden konnte, ein Vortheil, der allein schon die etwas höhern Arbeitskosten, welche mit dieser Röstungsmethode verbunden sein mögen, ersetzt, ein Nachtheil, der vollkommen durch die bedeutende Ersparniss an Zeit und das höhere Metallausbringen durch diese Methode erreicht werden kann.

In gleicher Zeit mit dem Erbauen des Röstofens wurde eine Campagne im grossen Schachtofen gemacht, wobei der im neuen Röstofen geröstete Stein mit Zusatz von Quarz und einer hinreichenden Proportion eigener Schlacke umgeschmolzen wurde. Die Schmelzung ging vollkommen rein — das Resultat selbst ist in die grosse Tabelle am Ende dieses Berichts aufgenommen. Diese tabellarische Uebersicht wird auch die Menge nickelhaltigen Steins, die am Ende des Jahres 1850 sich gesammelt hatte, und dabei auch dessen ungefähren Gehalt an Nickel und Kupfer zeigen. In Hinsicht des Gehalts des letztern Metalls muss hier bemerkt werden, dass der Magnetkies in Klefva in seiner Masse grössere oder kleinere Körner von Kupferkies enthält, wodurch das Kupfer immer als ein sicherer, jedoch in Hinsicht der Procentzahl unbestimmter Begleiter des Nickels anzusehen ist.

Um zu versuchen durch die Behandlung des nickelhaltigen Steins im Flammenofen, theils mit Blei allein, theils mit Blei und Quarz zusammen, den Gehalt des Nickels im Steine zu concentriren oder als Metall ganz auszubringen, wurde ein Flammenofen aufgeführt, in Hinsicht der Proportionen ähnlich mit dem Gaarofen, den ich schon 1829 mit Vortheil beim Kupferwerke Garpenberg, um ein Quantum (circa 400 Centner) bleihaltiges Rohkupfer von Blei zu befreien, anzuwenden versucht hatte.

Die vorläufigen Versuche, die bei Klefva im Monat September 1850 damit angestellt wurden, zeigten, dass der Stein sehr leicht und schnell seinen Eisengehatt abgeben kann; dass es aber in ökonomischer Hinsicht unerlässlich ist, dass der Nickelgehalt des Steines ziemlich hoch sein muss. Dazu wirkten auch die guten Resultate der Röstung und des Concentrirschmelzens. Schon im Monat August 1850 war es namentlich vollständig ausgemittelt, dass mit mässigem Aufwand an Arbeitskosten und Metallverbrand ein Schwefelmetall mit 50 p. C. Gehalt an Nickel producirt werden konnte. Der Gehalt des Steins an Nickel war also etwas höher als der der sächsischen Speise; wie dieser nach vor längerer Zeit angegebenen Analysen bekannt ist.

Da nun dieses Nebenproduct bei der Schmalteproduction aus nickelhaltigen Kobalterzen seit der Entdeckung des Dr. Geitner in Schneeberg fast ausschliessend von den Neusilberfabrikanten angewendet wird, um ihr Bedürfniss an Nickel zu befriedigen, gab dieser Umstand, dass die Speise einen Handelsgegenstand ausmacht, eine natürliche Veranlassung als das einfachste Ziel unserer schwedischen Nickeloperationen ein mit dieser Speise analoges Product hervorzubringen. Hierbei hatte man doch keine Reduction des Nickelmetalls, sondern nur dessen Concentration zum höhern Gehalte zu beabsichtigen. Bei den Concentrationsoperationen wurden alle fremden für die Neusilberfabrikation schädlichen Metalle, und namentlich der primitive Hauptbestandtheil des Steines, das Schwefeleisen, zersetzt, so dass das dabei gebildete Eisenoxydul in die neue Schlacke mit der Kieselsäure, die theils im freien Zustande zugesetzt wird, theils sich in höhern Silikaten unter den Beschickungs-Materialien befindet, treten konnte.

Dieser Concentrationsprocess wird seit dem Sommer 1850 bei Klefva betrieben. In dem Schmelz-Journal hat er den Namen *Anreicherungschmelzung* bekommen. Für denselben habe ich theils Schachtöfen, theils andere Flammenöfen benutzt; doch hat sich der Schachtofen in ökonomischer Hinsicht als der zweckmässigste gezeigt, hauptsächlich dadurch, dass ein solcher Ofen eine längere Zeit ununterbrochen fortarbeiten kann, und bei mässigem Brennmaterialaufwand grössere Quanten niederzuschmelzen vermag, immer mit Beibehaltung des *reinen* Ausschmelzens des Metalls. Die obenerwähnte Röstungsmethode

hat sich hierbei in der Hinsicht besonders vortheilhaft gezeigt, dass sie es möglich macht eine bedeutende Menge des nickelhaltigen Steins in kurzer Zeit mehrere Male umzuschmelzen, so namentlich, dass 15—20 Schiffspfund (60—80 Centner) Stein in 24 Stunden ausgebracht werden können, und dabei doch der Röstofen Zeit genug hat, um den Schachtofen mit geröstetem Gut zu versehen. Was namentlich den einen Tag in Stein (oder rohe Speise d. h. noch zu eisenreiche) aus dem Schachtofen abgelassen ist, wird in den nächsten 24 Stunden geröstet, und kann am dritten Tage wieder auf den Schachtofen kommen u. s. w., wodurch die Production beschleunigt und im grössern Maassstabe getrieben werden kann, besonders bei den ziemlich bedeutenden Quantitäten (200—240 Centner) Material, die in den hiesigen Oefen in 24 Stunden durchgeschmolzen werden können.

(Fortsetzung folgt.)

XLI.

Hat das Ozon eine Aequivalentzahl verschieden von derjenigen des Sauerstoffes?

Von

C. F. Schönbein.

In einem durch Poggendorff's Annalen (1847) veröffentlichten Aufsatz: „Ueber verschiedene Zustände des Sauerstoffs" habe ich die Thatsache hervorgehoben, dass ein Theil des in gewissen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes in dem gleichen Zustande chemischer Erregtheit sich befinde, den dieses Element im Ozon zeigt, wie diess z. B. mit einem Theil des in den metallischen Superoxyden, im oxydirten Wasser u. s. w. vorhandenen Sauerstoffes der Fall ist. Ich schlug deshalb schon vor 4 Jahren vor, in den solchen Verbindungen gegebenen Zusammensetzungsformeln den erregten Sauerstoff durch $\overset{o}{O}$ zu bezeichnen und z. B. $PbO + \overset{o}{O}$, $MnO + \overset{o}{O}$, $HO + \overset{o}{O}$ anstatt PbO_2, MnO_2 u. HO_2 zu schreiben.

Unter der Voraussetzung, dass die Annahme de la Rive's und Berzelius' über die Natur des Ozons richtig sei und auf

die Thatsache mich stützend, dass das Ozon bei höherer Temperatur wieder in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird, suchte ich in dem erwähnten Aufsatz es wahrscheinlich zu machen, dass auch die durch Hitze bewerkstelligte Zersetzung des Bleisuperoxydes u. s. w. in PbO und O u. s. w. auf einer Umwandlung des $\overset{o}{O}$ in O beruhe.

Wenn ich aber früher annahm und noch annehme, dass in manchen Sauerstoffverbindungen der darin enthaltene Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen sich befinde, so schien mir doch keine Thatsache vorzuliegen, die auch nur entfernt darauf hindeutete, dass $\overset{o}{O}$ eine von O verschiedene Aequivalentzahl habe; denn die Zusammensetzung derjenigen Sauerstoffverbindungen, welche nach meiner Ansicht neben O auch $\overset{o}{O}$ enthalten, haben Analytiker bestimmt, deren Genauigkeit zu sehr erprobt ist, als dass wir in die Richtigkeit ihrer Angaben irgend einen Zweifel setzen dürften.

Herr Osann hat in neuester Zeit zu wiederholten Malen die Ansicht ausgesprochen, dass das Ozon eine Aequivalentzahl haben dürfte, verschieden von derjenigen des gewöhnlichen Sauerstoffes und stützt seine Meinung auf das Ergebniss einer Analyse, die er mit Bleisuperoxyd vorgenommen, das mit Hülfe der Essigsäure aus Mennige dargestellt worden. Er zersetzte das Superoxyd durch Erhitzen in basisches Oxyd und Sauerstoffgas und erhielt hierbei von letzterem nur drei Viertel derjenigen Menge, die er hätte erhalten sollen, wenn die untersuchte Substanz den bisherigen Angaben gemäss $= PbO_2$ wäre.

Von der Annahme ausgehend: die analysirte Materie sei oxydfreies Bleisuperoxyd gewesen, es bestehe diese Verbindung aus einem Aequivalent Bleioxyd und einem Aequivalent Ozon und werde das letztere bei der Erhitzung des Superoxydes in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt, hat Hr. Osann die Aequivalentzahl des Ozons in eben demselben Verhältniss niedriger ansetzen zu dürfen geglaubt, in welchem die Menge des von ihm erhaltenen freien Sauerstoffes kleiner ausfiel, als das im Oxyd zurückbleibende Quantum des gleichen Elementes. Und da jene Sauerstoffmenge zu der letztern nahe zu wie 6 : 8 sich verhielt, so wurde die Aequivalentzahl des Ozons zu 6 angenommen. Wie interessant es auch wäre, wenn Hrn. Osann's Vermuthung

Grund hätte, so kann ich doch nicht umhin deren Richtigkeit zu bezweifeln, und zwar aus folgenden Gründen.

Hinsichtlich des Silbers habe ich gezeigt, dass dasselbe durch Ozon in ein Superoxyd übergeführt werde, von welchem hundert Gewichtstheile 87 p. C. Metall und 13 p. C. Sauerstoffgas beim Erhitzen liefern, ein Verhältniss, das mit der für das Silbersuperoxyd angenommenen Formel, AgO_2 gut zusammenstimmt.

Diese Thatsache zeigt, dass das Ozon in der gleichen Aequivalentzahl mit dem Silber sich vereiniget, in welcher der gewöhnliche Sauerstoff Verbindungen mit den übrigen Elementen eingeht. Es besitzt aber das Silberoxyd mit Bezug auf sein Verhalten gegen Guajaktinctur u. s. w. dieselben Eigenschaften, welche das Bleisuperoxyd zeigt, weshalb wir auch in jenem, wie in diesem $\overset{o}{O}$, d. h. ozonisirten Sauerstoff annehmen dürfen.

Hierzu kommt noch, dass das so genau analysirte basische Silberoxyd (AgO) die Guajaktinctur eben so stark und leicht bläut, als diess das Bleisuperoxyd thut, weshalb man annehmen muss, dass auch im Silberoxyd noch ozonisirter Sauerstoff vorhanden sei.

Wäre aber die Aequivalentzahl des letztern wirklich kleiner als die des gewöhnlichen Sauerstoffes, so könnte auch die dem Silberoxyd gegebene Formel AgO nicht richtig sein. Das Gleiche würde vom rothen Quecksilberoxyd gelten, welches etwas langsam in der Kälte, rascher in der Wärme die Guajaklösung bläut.

Das Mangansuperoxyd, welches in seiner chemischen und volta'schen Wirkungsweise mit den Superoxyden des Bleies und Silbers die grösste Aehnlichkeit zeigt, ist wiederholt und sorgfältigst analysirt worden. Hat es nun eine Zusammensetzung analog derjenigen des Bleisuperoxydes, nämlich $MnO + \overset{o}{O}$, wäre aber die Aequivalentzahl von $\overset{o}{O}$ 6 anstatt 8, so würden 42 Gewichtstheile Mangansuperoxyd ($Mn = 28 + O = 8 + \overset{o}{O} = 6$) bei ihrer Zerlegung in basisches Oxyd und Sauerstoff nur 6 anstatt 7,6 Theile des letztern liefern oder aus der Salzsäure nur gegen 27 anstatt 34 Theile Chlor entbinden.

Noch liessen sich manche andere Fälle ähnlicher Art anfüh-

ren, die erwähnten Beispiele aber denke ich reichen zur Genüge hin, um die Unzulässigkeit der Annahme darzuthun, dass die Aequivalentzahl des erregten Sauerstoffes eine andere als diejenige des gewöhnlichen sei.

Zu diesen besondern Gründen kommt aber noch ein ganz allgemeiner. Durch das Ozon kann unmittelbar und bei gewöhnlicher Temperatur eine Reihe einfacher und zusammengesetzter Körper oxydirt werden, z. B. der Phosphor zu phosphorichter und Phosphorsäure, der Stickstoff zu Salpetersäure, das Arsen zu Arsensäure, die schweflichte Säure zu Schwefelsäure, das Schwefelblei zu Bleisulfat u. s. w. Und diese durch Ozon gebildeten Verbindungen sind durchaus gleich denjenigen, welche durch anderweitige Oxydationsmittel hervorgebracht werden. Hätte das Ozon eine eigene Aequivalentzahl, so sollte diess anders sein.

Was das von Hrn. Osann analysirte Bleisuperoxyd betrifft, so bin ich geneigt zu vermuthen, dass dasselbe noch basisches Oxyd enthielt, welches durch Essigsäure aus der Mennige entweder nicht ganz ausgezogen wurde, oder nicht völlig ausgezogen werden kann.

Wir wissen, dass das Bleisuperoxyd in verschiedenen Verhältnissen mit dem basischen Oxyd sich vereiniget: $PbO_2 + 2PbO$, $PbO_2 + PbO$ u. s. w., es ist daher wohl möglich, dass es auch $3PbO_2 + PbO$ giebt. Eine solche Verbindung würde beim Erhitzen in $4PbO$ und $3O$ zerfallen, also ein analytisches Resultat liefern, das mit dem oben erwähnten von Hrn. Osann erhaltenen Ergebniss übereinstimmte.

Voranstehende Bemerkungen dürften vielleicht Hrn. Osann veranlassen, die von ihm analysirte Substanz einer weiteren Prüfung zu unterwerfen und namentlich mit dem Superoxyd zu vergleichen, welches bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure erhalten wird.

Basel, den 11. Juni 1851.

XLII.
Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation des benzoesauren Kalkes.

Von

G. Chancel.

(Compt. rend. des travaux de Chim. 1851 p. 85.)

Ich habe gezeigt, dass das Benzophenon für die Benzoesäure das ist, was das Sulfobenzid für die Schwefelsäure ist, nämlich das Product der Verbindung der Benzoesäure mit dem Benzol:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure.}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} = \underbrace{C_{26}H_{20}O_2}_{\text{Benzophenon.}} + HO$$

Da das Benzophenon in den Producten der trocknen Destillation des benzoesauren Kalkes enthalten ist, so suchte ich nach einem Mittel, um das Benzophenon ohne Anwendung von einem Reagens zu isoliren. Ich benutzte dazu seinen Siedepunkt und die Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper aus einem Gemisch von Aether und Alkohol krystallisirt. Das von mir angewendete Verfahren, das mir ausgezeichnete Resultate gab, ist folgendes:

Vollkommen getrockneter benzoesaurer Kalk wird mit dem zehnten Theil seines Gewichtes an Aetzkalk gemischt und der trocknen Destillation unterworfen. Die Zersetzung geht leicht in einer Quecksilberflasche vor sich, die mit einem gebogenen Flintenlaufe versehen ist, der in einem in kaltem Wasser stehenden tubulirten Kolben mündet. Man erhält so eine grosse Menge einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt. Zuerst geht eine nicht unbedeutende Menge von Benzol über, das für sich aufgefangen wird. Die Temperatur steigert sich sodann bedeutend, bis sie 315° erreicht hat; man wechselt darauf die Vorlage und destillirt zwischen 315 und 325°. Dieser Theil des Productes der Destillation ist fast reines Benzophenon, das sehr bald zu einer strohgelben krystallinischen Masse erstarrt. Um es rein zu erhalten, braucht man es nur mehrmals aus einem Gemisch von Aether und Alkohol umzukrystallisiren.

Man erhält auf diese Weise prächtige farblose Krystalle, die vollkommen klar und zuweilen von ziemlich grossen Dimensionen sind. Diese Krystalle sind gerade rhombische Prismen.

Diejenige Flüssigkeit, welche über 325° überdestillirt, habe ich nicht näher untersucht, da ihr Siedepunkt nicht constant ist; ich fand nur, dass die Gegenwart dieses Körpers die Krystallisation des Benzophenons verhindert. Von der Flüssigkeit, die unter 315° übergeht, hat der zwischen 175—185° übergehende Theil den durchdringenden und characteristischen Geruch der Cyanwasserstoffsäure. Ich fand, dass dieser Geruch von einer kleinen Quantität von Bittermandelöl (Aldehyd der Benzoesäure) herrührt, das bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kalkes sich bildet. Die fragliche Flüssigkeit hatte die Dichte des Bittermandelöls und gab mit einer weingeistigen Kalilösung eine krystallinische Substanz, welche alle Eigenschaften des Benzoïns besass.

Ich hebe die Bildung des Bittermandelöls besonders hervor, denn ich habe bei meinen Untersuchungen über die trockne Destillation der Kalksalze der Säuren $nC_2H_2 + 4O$ gezeigt, dass sich im Allgemeinen das Aldehyd und das Aceton der entsprechenden Säure bildet. Auf diese Weise erhielt ich durch die Einwirkung der Wärme auf den buttersauren und valeriansauren Kalk die Aldehyde der Butter- und Valeriansäure. Die erwähnte neue Bildungsweise des Bittermandelöls ertheilt dieser Bildung von Aldehyden einen allgemeinen Character.

Die Producte, welche man von dem Benzophenon bei der Rectification der rohen Flüssigkeit auffängt, enthalten zwei mit dem Naphthalin isomere Kohlenwasserstoffe, welche sich aber von dem Naphthalin durch alle ihre Eigenschaften unterscheiden.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe krystallisirt in schönen Nadeln, die bei 92° schmelzen; der andere, der sich in Alkohol und Aether weit weniger löst, wird in kleinen Warzen erhalten, die bei 65° schmelzen und einen Rosengeruch besitzen. Der letztere ist mit dem Kohlenwasserstoff identisch, der von Laurent und mir in grösserer Menge durch Zersetzen des benzoesauren Ammoniaks mit Aetzbaryt in der Rothglühhitze erhalten worden ist. Ich fand, dass man denselben in grösserer Menge noch erhalten könne, wenn man ein Gemenge von benzoesaurem Kali und Kalikalk destillirt.

Um den bei 92° schmelzenden Kohlenwasserstoff zu isoliren, löst man die verschiedenen, von der trocknen Destillation des benzoesauren Kalkes herrührenden Producte in concentrirter Schwefelsäure auf; der erwähnte Kohlenwasserstoff scheidet sich fast augenblicklich auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Man hebt ihn mit einem Spatel ab, mischt ihn mit Wasser und presst ihn wiederholt zwischen Fliesspapier. Endlich löst man ihn in siedendem Alkohol und krystallisirt ihn ein- bis zweimal aus dieser Flüssigkeit um.

Der andere bei 65° schmelzende Kohlenwasserstoff lässt sich mit grösserem Vortheil aus dem benzoesauren Kali darstellen; er wird dann nur in Benzin gelöst erhalten, von welchem er leicht durch Destillation des Gemenges aus dem Wasserbade und durch neues Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten werden kann.*)

Es steht mir nicht genug Material zu Gebote, um diese beiden mit dem Naphthalin isomeren Körper beschreiben zu können. Da sie sich erst bei hoher Temperatur verflüchtigen, so glaube ich, dass ihr Atomgewicht ein sehr hohes ist, vielleicht $C_{20}H_8$ oder $C_{30}H_{12}$; sie bilden sich ohne Zweifel durch eine secundäre Zersetzung des Benzophenons, denn:

$$2C_{26}H_{20}O_2 = C_2O_4 + \begin{cases} C_{20}H_8 \\ C_{30}H_{12} \end{cases}$$

Ich gebe schliesslich die analytischen Resultate, auf welche ich die Formeln der in dieser Notiz beschriebenen Körper basirt habe:

Benzophenon.

I. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,944 Gr. Kohlensäure und 0,152 Gr. Wasser.

II. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,940 Gr. Kohlensäure und 0,149 Gr. Wasser.

III. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,945 Gr. Kohlensäure und 0,150 Gr. Wasser.

IV. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,942 Gr. Kohlensäure und 0,151 Gr. Wasser.

*) Dieser Kohlenwasserstoff entsteht gleichfalls, wenn man benzoesaures Ammoniak über erhitzten Aetzbaryt leitet. Es bildet sich zu gleicher Zeit Benzin, aber nicht *Benzonitril*, wie früher irrthümlich angegeben worden ist.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	85,82	85,45	85,91	85,64
Wasserstoff	5,62	5,51	5,55	5,59
Sauerstoff	8,56	9,04	8,54	8,77
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Berechnung verlangt:

C_{26} =	156	85,71
H_{10} =	10	5,50
O_2 =	16	8,79
	182	100,00

Diese Zusammensetzung ist genau die des *Benzons:*

$$2C_{14}H_{10}CaO_4 = C_{26}H_{10}O_2 + 2CO_2, CaO.$$

Ich brauche wohl kaum darauf aufmerksam zu machen, ss das flüssige Benzon von Peligot keinen constanten Siepunkt hat und keine bestimmte Verbindung, sondern ein Geenge verschiedener Substanzen (von Benzophenon, Kohlensserstoffen, Bittermandelöl u. s. w.) ist, dessen Zusammentzung sich der vorstehenden Formel nähert. Ich überzeugte ich davon durch die Analyse des sogenannten Benzons, welche ir ziemlich dieselben Zahlen gab, die Peligot erhalten hat.

Das Benzophenon spaltet sich genau bei 260° unter dem nfluss der Wärme in benzoesaures Kali und in Benzin, ohne ss Wasserstoff oder Spuren von Kohle sich abscheiden:

$$C_{26}H_{10}O_2 + KO, HO = C_{14}H_5O_3, KO + C_{12}H_6.$$

Ich erhielt 40 p. C. Benzol, was sehr gut mit der vorstenden Gleichung übereinstimmt. Das auf diese Weise erhaltene nzin ist vollkommen rein und farblos, die wässrige Lösung des lisalzes giebt beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure Benesäure, deren Identität durch die Analyse des *Silbersalzes* chgewiesen worden ist.

I. 0,300 Gr. krystallis. Silbersalz gaben:
  0,402 Gr. Kohlensäure,
  0,060 Gr. Wasser.

II. 0,500 Gr. desselben Salzes hinterliessen:
  0,236 Gr. metall. Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	36,54	—
Wasserstoff	2,22	—
Silber	—	47,2

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel

$$C_{14}H_5O_3, AgO$$

welche erfordern würde:

14C =	84	36,68
5H =	5	2,19
Ag =	108	47,16
4O =	32	13,97
	229	100,00

Binitrophenon.

I. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,629 Gr. Kohlensäure und 0,082 Gr. Wasser.

II. 0,250 Gr. Substanz gaben 21 Kubikcent. trocknes Stickgas bei 0° und 760 Millim. Barometerstand.

Daraus folgen in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	57,18	—
Wasserstoff	3,03	—
Stickstoff	—	10,55

Die Theorie giebt:

C_{26} =	156	57,35
H_8 =	8	2,94
N_2 =	28	10,30
O_{10} =	80	29,41
	272	100,00

Kohlenwasserstoff.

1. *Kohlenwasserstoff*, bei 92° schmelzend:
   I. 0,300 Gr. Substanz gaben 1,029 Gr. Kohlensäure und 0,175 Gr. Wasser.
   II. 0,300 Gr. Substanz gaben 1,027 Gr. Kohlensäure und 0,176 Gr. Wasser.
2. *Kohlenwasserstoff*, bei 65° schmelzend:
   I. 0,300 Gr. Substanz gaben 1,028 Gr. Kohlensäure und 0,176 Gr. Wasser.
   II. 0,300 Gr. Substanz gaben 1,030 Gr. Kohlensäure und 0,174 Gr. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	Kohlenwasserstoff bei 92° schmelzend.		Kohlenwasserstoff bei 65° schmelzend.	
	I.	II.	I.	II.
Kohlenstoff	93,55	93,37	93,45	93,64
Wasserstoff	6,47	6,51	6,51	6,43
	100,02	99,88	99,96	100,07

Daraus folgt, dass beide Kohlenwasserstoffe mit dem Naphthalin isomer sind; die Theorie erfordert:

C_{20} =	120	93,75
H_8 =	8	6,25
	128	100,00

XLIII.
Ueber die Constitution der organischen Verbindungen.

Von

Gerhardt und ***Chancel.***

(Compt. rend. d. travaux de Chimie. 1851, p. 65.)

Die Bedeutung, welche wir dem Worte *Constitution* beilegen, ist nicht diejenige, welche demselben von den meisten Chemikern beigelegt wird. Wir müssen uns daher vor Allem über die Bedeutung eines in der Wissenschaft so häufig angewendeten Ausdruckes aussprechen.

Von einer Hypothese ausgehend, welche im Anfange nur bestimmt war, eine kleine Anzahl von Thatsachen derselben Ordnung unter sich zu verbinden, sind die Chemiker nach und nach durch die Leichtigkeit, mit welcher sich spätere Entdeckungen in der Mineralchemie dieser Hypothese anpassen liessen, veranlasst worden, die Hypothese für eine unumstössliche Wahrheit zu halten. So lange es sich nur um doppelte Zersetzung von Salzen handelte, worin ja der grösste Theil der Erscheinungen besteht, die sich in einer allgemeinen Formel zusammenfassen lassen, liess sich als Symbol eine Umwandlungsweise annehmen, die auf experimentellem Wege bei einigen Individuen derselben Klasse ihre Bestätigung gefunden hatte. Für die ausserordentliche Verschiedenheit der Metamorphosen der organischen Chemie ist aber heutzutage diese Hypothese unzureichend und ohne die Beihülfe neuer Hypothesen selbst nicht anwendbar. Wir begnügen uns darauf bezüglich, nur an die endlose Reihe der Radicale und der eingebildeten Paarlinge zu erinnern, mit denen man die Wissenschaft überschwemmt hat.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Molekülargruppirung der Körper, die man für eine permanente und absolute hält durch Formeln ausgedrückt werden könne, und stützt sich dabei auf die Reactionen der Körper, als ob der nämliche Körper nur immer auf eine Weise gebildet und zersetzt werden könnte. Diese hypothetische Gruppirung nennen die Chemiker der älteren Schule die rationelle Formel oder die Constitution des Körpers, und betrachten jedes zusammengesetzte Molekül als aus zwei Gliedern gebildet.

Die zahlreichen Widersprüche und auffallenden Inconsequenzen, welche man in den Ansichten der Anhänger dieser Doctrin findet, führen auf den Gedanken, dass die Fundamentalhypothese eine unrichtige sein müsse; sie rechtfertigen, wie es uns scheint, die reformatorischen Versuche, welche in den letzten Jahren angestellt worden sind. Nach unserer Meinung müssen auch unsere Ansichten über die Constitution der Körper modificirt werden und man muss annehmen, dass durch Formeln nur die *relative* Constitution, nicht aber eine *absolute* Gruppirung der Atome im Sinne der electrochemischen Theorie ausgedrückt werden kann.

Man vergisst nur zu oft, dass die rationellen Formeln, die nur positive Glieder enthalten, selbst die relative Constitution nur sehr unvollständig geben, da sie höchstens eine einzige Reaction interpretiren, in welcher die constituirenden Elemente sich, wie man glaubt, direct verbinden, was doch gewiss nur bei einer kleinen Anzahl von Fällen stattfindet. Diese exclusiven Formeln tragen den bei der Reaction ausgeschiedenen Verbindungen keine Rechnung, deren Gegenwart doch zu einer neuen Metamorphose unerlässlich ist. Diese Formeln sind nur für die Fälle, bei welchen eine doppelte Zersetzung stattfindet, erdacht worden; sie sind folglich unvollständig und häufig fehlerhaft.

Da die ausgeschiedenen Glieder jedoch eine unbestreitbare Wichtigkeit haben, so ist es nothwendig, sie in einer vollständigen Gleichung zusammen zu fassen. Eine solche Gleichung drückt stets wirkliche Thatsachen aus, und sie läuft nicht Gefahr, durch die Theorien und Speculationen über den Molekülarzustand, welche das Fortschreiten der Wissenschaft gebiert, umgeworfen zu werden.

Die Definition eines Körpers ist vom chemischen Standpunkte

aus, in der Zusammenstellung seiner Metamorphosen enthalten. Um einen Körper gut zu definiren, um seine rationelle Formel aufzustellen, müsste man, wenn es überhaupt auszuführen wäre, so viele Gleichungen aufstellen, als Metamorphosen bekannt sind. Es wäre ein grosser Uebelstand, wenn die Metamorphosen eines Körpers in keiner Beziehung zu einander stünden, was indessen leider bei einer Menge von Reactionen der organischen Chemie gilt. Wir leben jedoch der festen Ueberzeugung, dass allen Metamorphosen desselben Körpers allgemeine Gesetze zu Grunde liegen, die heutzutage allerdings kaum geahnet, die aber durch die vereinten Kräfte der Chemiker endlich zu Tage kommen werden. Lange Zeit hindurch schienen die Aetherarten und die Amide keine Analogie darzubieten; es bedurfte aber nur der Arbeit weniger Jahre, um den innigsten Zusammenhang zwischen diesen beiden Klassen von Körpern deutlich zu machen. Kennt man die Aether einer Säure, so kennt man auch die Amide; auf der einen wie auf der andern Seite drücken dieselben Gleichungen die Bildungsweise, dieselben Gleichungen die Metamorphosen aus.

Man sieht demnach, dass wenn man die Gleichungen generalisirt, d. h. auf mehrere Metamorphosen dieselbe Gleichung mit constanten und veränderlichen Gliedern anwendet, die Anzahl der Gleichungen, durch welche die Constitution eines Körpers ausgedrückt werden soll, reducirt werden muss. Ohne Zweifel wird man einst diese Gleichungen durch einen einzigen Ausdruck ersetzen können und dieser Ausdruck wird die wahre rationelle Formel des Körpers sein.

Wir glauben, dass es schon jetzt möglich ist, die chemischen Gleichungen dadurch zu generalisiren, dass wir in unsere Formeln *negative* Glieder bringen, damit diese Formeln nicht *absolute*, wie die jetzt gebräuchlichen, sondern *synoptische* nach Art der Laurent'schen Formeln werden, d. h. mit andern Worten, dass man die Beziehungen der Zusammensetzung und der Zersetzung, die Körper derselben Natur gemein haben, zusammenfasst.

Ein Beispiel wird das, was wir so eben gesagt haben, deutlicher machen. Nach den dualistischen Ansichten ist die rationelle Formel des Carbanilamids:

$(CO, N_2H_4 + CO, C_{12}H_8, N_2H_4)$ *)

Das ist sagt man, eine Verbindung von Kohlenoxyd und Amid, vereinigt mit einer Verbindung von Kohlenoxyd und Amid und *gepaart* mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8$. Mit der Aufstellung dieser Formel werden zugleich nicht weniger als sechs Hypothesen ausgesprochen:

1) die Existenz des Kohlenoxydes in dem Carbanilamid;
2) die Existenz des hypothetischen Amides;
3) die directe Verbindung des Kohlenoxydes mit dem hypothetischen Amid;
4) die Existenz eines unbekannten Kohlenwasserstoffes ($C_{12}H_8$, der sogenannten Copula, die nach den neueren Entdeckungen Kolbe's mit demselben durch einen Haken, vielleicht eine Schnalle befestigt ist) **);
5) die directe Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit Amid;
6) die Vereinigung aller dieser hypothetischen Verbindungen zu einer einzigen und folglich auch hypothetischen.

Das ist nun nach der dualistischen Theorie eine sehr gelehrte Definition des Carbanilamides.

Unsere synoptische Formel ist bescheidener und bedarf keiner Hypothese. Sie drückt das Fundamentalfactum aus, dass das Carbanilamid unter dem Einflusse der Säuren und der Hydrate der Alkalien die Elemente des Wassers aufnimmt und sich in Kohlensäure, Anilin und Ammoniak umwandelt. Sie gründet sich also auf eine Gleichung, in welcher diese drei Körper als positive Glieder auftreten, während das Wasser das negative Glied ausmacht und als *eliminirter* Körper auftritt.

Ist also $CO_3 \begin{cases} H \\ H \end{cases}$ Kohlensäure $(CO_2 + H_2O)$ ***)

C_6H_7N Anilin

H_3N Ammoniak

---

*) Nach der Bezeichnungsweise von Berzelius.

**) Man vergleiche die *Schnallentheorie* (⌒) Kolbe's über die Constitution der organischen Radikale in Liebig's Annalen.

***) Nach der aus früheren Abhandlungen (d. Journ. XLVI. p. 353) bekannten Bezeichnungsweise von Gerhardt.

so ist das Doppelsalz, bestehend aus Kohlensäure, Anilin und Ammoniak:

$$CO_3 \left\{ \begin{matrix} H, & C_6H_7N \\ H, & H_3N \end{matrix} \right.$$

und folglich das Carbanilamid, voriges Doppelsalz, minus 2 Aeq. Wasser:

$$CO_3 - 2 \left\{ \begin{matrix} H, & C_6H_7 - 2N \\ H, & H_3 - 2N \end{matrix} \right.$$

Der Anblick allein dieser Formel sagt uns, dass durch das Verschwinden der negativen Glieder allmählich die Umwandlung des Carbanilamids in carbaminsauren Anilin:

$$CO_3 - 1 \left\{ \begin{matrix} H, & C_6H_7N \\ H, & H_3 - 2N \end{matrix} \right.$$

oder in carbanilsaures Ammoniak:

$$CO_3 - 1 \left\{ \begin{matrix} H, & C_6H_7 - 2N \\ H, & H_3N \end{matrix} \right.$$

oder endlich in das obenerwähnte kohlensaure Anilin-Ammoniak vor sich gehen muss.

Alle diese Metamorphosen, welche die Fundamentaleigenschaften des Carbanilamides ausdrücken, können durch das Experiment realisirt werden. Wir finden sie in unserer Formel zusammengefasst.

Um die Parallele zwischen unseren synoptischen Formeln und den sogenannten rationellen Formeln der dualistischen Schule, zu vervollständigen, geben wir in folgender Tabelle die Aether, die Amide und die Anilide, welche der Kohlensäure entsprechen:

	Synoptische Formeln.	Dualistische Formeln.
Kohlensäure	$CO_3 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$	$CO_2 + H_2O$
Neutral. kohlens. Ammoniak	$CO_3 \left\{ \begin{matrix} H, H_3N \\ H, H_3N \end{matrix} \right.$	$CO_2 + N_2H_8O$
Zweifach kohlens. Ammoniak	$CO_3 \left\{ \begin{matrix} H, H_3N \\ H, \end{matrix} \right.$	$(CO_2 + N_2H_8O) + (CO_2 + H_2O)$
Carbaminsäure	$CO_3 - 1 \left\{ \begin{matrix} H, H_3 - 2N \\ H, \end{matrix} \right.$	$2CO_3 + N_2H_6$
Carbaminsaures Ammoniak	$CO_3 - 1 \left\{ \begin{matrix} H, H_3 - 2N \\ H, H_3\ N \end{matrix} \right.$	$CO_2 + N_2H_6$
Harnst.od.Carbam.	$CO_3 - 2 \left\{ \begin{matrix} H, H_3 - 2N \\ H, H_3 - 2N \end{matrix} \right.$	$CO + N_2H_4$
Neutral. kohlens. Anilin	$CO_3 \left\{ \begin{matrix} H, C_6H_7N \\ H, C_6H_7N \end{matrix} \right.$	$CO_2 + C_{12}H_8, N_2H_8O$
Zweifach kohlens. Anilin	$CO_3 - 1 \left\{ \begin{matrix} H, C_6H_7N \\ H \end{matrix} \right.$	$(CO_2 + C_{12}H_8, N_2H_8O) + CO_2 + H_2O$

	Synoptische Formeln.	Dualistische Formeln.
Carbanilsäure	$CO_3-1\begin{cases}H,C_6H_7-2N\\H\end{cases}$	$_2CO_2+C_{12}H_8,N_2H_6$
Carbanils. Anilin	$CO_3-1\begin{cases}H,C_6H_7-2N\\H,C_6H_7\ N\end{cases}$	$CO_2+C_{12}H_8,N_2H_6$
Carbanilsaures Ammoniak	$CO_3-1\begin{cases}H,C_6H_7-2N\\H,H_3\ N\end{cases}$	$(CO_2+C_{12}H_8,N_2H_6)+(CO_2+N_2H_6)$
Carbanilid od. Flavin	$CO_3-2\begin{cases}H,C_6H_7-2N\\H,C_6H_7-2N\end{cases}$	$CO+C_{12}H_8,N_2H_4$
Carbanilamid	$CO_3-2\begin{cases}H,C_6H_7-2N\\H,\ H_3-2N\end{cases}$	$2CO+C_{12}H_8,2N_2H_4$
Methylkohlens.	$CO_3-1\begin{cases}H,CH_4-2O\\H\end{cases}$	$(CO_2+C_2H_6O)+(CO_2+H_2O)$
Methylkohlens. Aether	$CO_3-2\begin{cases}H,CH_4-2O\\H,CH_4-2O\end{cases}$	$CO_2+C_2H_6O$
Aethylkohlens.	$CO_3-1\begin{cases}H,C_2H_6-2O\\H\end{cases}$	$(CO_2+C_4H_{10}O)+(CO_2+H_2O)$
Kohlensäure-äther	$CO_3-2\begin{cases}H,C_2H_6-2O\\H,C_2H_6-2O\end{cases}$	$CO_2+C_4H_{10}O$
Kohlens. Methyl-Aethyloxyd	$CO_3-2\begin{cases}H,CH_4-2O\\H,C_2H_6-2O\end{cases}$	$(CO_2+C_2H_6O)+(CO_2+C_4H_{10}O)$
Aethylkohlens. Ammoniak	$CO_3-1\begin{cases}H,C_2H_6-2O\\H,\ H_3N\end{cases}$	$(CO_2+N_2H_8O)+(CO_2+C_4H_{10}O)$
Urethan	$CO_3-2\begin{cases}H,C_2H_6-2O\\H,\ H_3-2N\end{cases}$	$2CO_2+C_4H_{10},N_2H_4$
Aetherkohlens. Anilin	$CO_3-1\begin{cases}H,C_2H_6-2N\\H,C_6H_7\ N\end{cases}$	$(CO_2+C_{12}H_8,N_2H_8O)+(CO_2+C_4H_{10}O)$
Carbanilethan	$CO_3-2\begin{cases}H,C_2H_6-2O\\H,C_6H_7-2N\end{cases}$	$2CO_2+C_4H_{10},C_{12}H_8,N_2H_4$

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt, wie sehr unsere synoptischen Formeln dem Geiste der Chemie, als einer Wissenschaft der Metamorphosen angemessen sind, denn sie lehren uns, was ein jeder Körper war und was er sein wird. Der grosse Vorzug dieser Formeln vor der dualistischen Bezeichnungsweise ist demnach evident, wenn man ihre gleichförmige und regelmässige Disposition in Betracht zieht. Sie drückt für alle scheinbar so verschiedenen Körper dasselbe Gesetz der Metamorphosen, die Umwandlung in Kohlensäure, Ammoniak, Anilin oder Alkohol unter Aufnahme der Elemente des Wassers, oder die umgekehrte Umwandlung der Producte unter Abscheidung derselben Elemente aus. Die synoptischen Formeln definiren

also jeden Körper auf klare und präcise Weise. Sie zeigen z. B. für die Fälle, wo keine negativen Glieder vorhanden sind, dass alle so bezeichneten Körper sich wie Salze verhalten; für diejenigen hingegen, welche negative Glieder enthalten, dass die Körper den Aethern oder Amiden ähnlich sind; für diejenigen ferner, wo der Wasserstoff allein steht, dass die Körper Säuren sind (freie Säuren, saure Salze, Aminsäuren, Aethersäuren), und dass dieselben diesen Wasserstoff gegen Metalle austauschen können. Das ist die Bedeutung, welche wir unsern Formeln beilegen, ohne etwas Bestimmtes über die absolute Constitution der durch diese Formeln ausgedrückten Körper auszusprechen.

Was die oben angeführten dualistischen Formeln anbelangt, so finden wir darin keine Einigkeit, keine Symmetrie. Wir erfahren durch dieselben nicht die Functionen der Körper, sie lassen das Allen gemeinsame Gesetz der Metamorphosen nicht ahnen und verbergen selbst die augenscheinlichsten Analogien unter den disparatesten und willkürlichsten Ausdrücken, mit einem Worte, diese Formeln sind eine Sammlung ungegründeter Hypothesen.

Die neue Bezeichnungsweise hat als Hauptzweck durch *zusammengezogene* Gleichungen die Metamorphosen, welche einen Körper charakterisiren, symbolisch darzustellen. Wenn man diese Schreibart auf Verbindungen anwendet, welche gewisse Metamorphosen gemein haben, so kann man diese Metamorphosen generalisiren und man gelangt auf diese Weise zu Gesetzen, welchen ganze Klassen von Körpern unterworfen sind.

Diejenigen Körper, welche von einander mit Hülfe gewisser Gleichungen abgeleitet werden können, bilden eine *chemische Reihe.* Die Constitution eines Körpers ermitteln, heisst nicht, angeben, auf welche Weise die Moleküle gruppirt sind, sondern vielmehr ausfindig zu machen, in welche Reihe ein Körper gehört und welche Stufe er in dieser Reihe einnimmt.

Die chemischen Reihen können von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet werden. Betrachtet man nur die Art und Weise der allmählichen Entstehung, so hat man *heterologe Reihen,* wahrhaft chemische Bäume, wie Laurent sehr bezeichnend diese Reihen nennt. Stellt man mehrere heterologe Reihen neben einander und nähert man die ähnlichen Glieder derselben, d. h. diejenigen, welche dasselbe Gesetz der Metamorphosen

befolgen, so erhält man neue Reihen, die sich aber nach verschiedenen Richtungen hin entwickeln und *isologe Reihen* genannt werden können. Unter diesen letzteren unterscheidet man solche, deren Glieder sich nur durch nCH_2 von einander unterscheiden und eine Aehnlichkeit in allen ihren Metamorphosen darbieten; es sind diess *homologe Reihen.*

Wir wollen versuchen, unsere Ideen durch ein triviales Beispiel zu veranschaulichen.

Legt man ein Spiel Karten so auf einen Tisch, dass in die erste vertikale Reihe alle Karten von derselben Farbe, und parallel mit dieser in andere vertikale Linien die gleichen Karten der anderen Farben kommen, so finden sich alle Karten in zwei verschiedenen Reihen placirt; die Karten von gleicher Farbe aber von verschiedenem Werthe, die in vertikaler Richtung gelegt sind, bilden eine heterologe Reihe; die Karten von verschiedener Farbe aber gleichem Werthe, die sich in horizontaler Richtung befinden, dagegen eine isologe oder homologe Reihe.

Dieses einfache Beispiel ist das Bild der chemischen Klassification. Fehlt eine Karte in dem Spiel, so ist ihr Platz dennoch genau bezeichnet und ein Jeder kann sich von derselben, ohne sie je gesehen zu haben, eine genaue Vorstellung machen. Eben so ist es in der Chemie. Es lassen sich Reihen construiren, ohne dass es nöthig wäre, alle Glieder derselben zu kennen, und den Vorzug der Reihenclassification, so wie wir sie wollen, liegt nicht sowohl darin, bekannte Körper methodisch zu gruppiren, als vielmehr die Existenz unbekannter Körper vorauszusetzen, die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben und den Platz, den sie einnehmen werden, im Voraus zu wissen. Man kennt z. B. jetzt nur fünf bis sechs homologe Alkohole, man kennt ihren Siedepunkt, ihre Dichte, die Säuren, die sich aus ihnen bei der Oxydation bilden, die Kohlenwasserstoffe, die sie durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel erzeugen u. s. w. Durch die Klassification nach Reihen sieht man die Existenz einer grossen Anzahl ähnlicher Alkohole voraus; diese Klassification lehrt uns, dass der Alkohol C_3H_8O bei 98^0 sieden, dass derselbe in Wasser ziemlich löslich sein wird, dass die Dichte seines Dampfes $= 2,6$ betragen, dass sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande $= 0,7$, dass derselbe

durch oxydirende Mittel in Propionsäure und durch wasserentziehende Agentien in Propylengas umgewandelt werden wird.

Wir haben gerade vorstehendes Beispiel gewählt, weil sicher kein Chemiker an der baldigen Entdeckung dieses Alkohols zweifeln wird, nicht etwa, als ob der electrochemische Dualismus dahin führen könnte, sondern weil die Idee der Reihen unmerklich alle Geister durchdringt. Ist nun die Voraussicht unbekannter Glieder für die Alkohole und einige andere Körper evident, so gilt nicht dasselbe für eine unendliche Anzahl von Verbindungen, deren Entdeckung erst nach einer vollständigen Klassification vorausgesagt werden kann.

Eine wahrhaft wissenschaftliche Klassification ist aber nur möglich durch die Analyse und dadurch, dass man die Reihen mit einander in Beziehung bringt. Alle Kräfte des Chemikers müssen dahin streben, solche Reihen aufzustellen, sie zu erweitern und zu verbinden und die Gesetze ausfindig zu machen, nach welchen solche Reihen zu construiren sind.

Prüft man die Art der Bildung oder der Zersetzung von Körpern, die derselben homologen Reihe angehören, so findet man, dass sehr verschiedene synoptische Formeln, je nach den Körpern, mit welchen man sie in der Gleichung zusammenbringt, oft auf dasselbe Glied einer ähnlichen Reihe Anwendung finden können. So kann man die Essigsäure formuliren, indem man von dem Aldehyd oder von dem Alkohol ausgeht, durch dessen Oxydation sie entstanden ist, oder auch, indem man Sumpfgas und Kohlensäure, in welche Körper die Essigsäure in der Wärme zerfällt, als Ausgangspunkt nimmt. Deshalb darf man die synoptischen Formeln nicht als absolute Ausdrücke betrachten, da man dieselben bis ins Unendliche verändern kann. Je nach dem Gesichtspunkt, von welchem man ausgeht, sind sie bald *synoptisch* und drücken eine Bildungsweise des Körpers aus, oder sie sind *analytisch* und stellen eine Spaltung des Körpers dar. Aber die eine so wie die andere Formel oder Gleichung eignet sich gleich gut zur Constitution der Reihen, vorausgesetzt, dass man in einem gegebenen Falle, wenn es sich darum handelt, zwei Glieder derselben isologen oder homologen Reihe zu vergleichen, dieselben synoptischen Formeln benutzt. Wir würden also ohne Weiteres die Essigsäure und ihre Homologen nach der Art von Berzelius und seiner Schüler durch wasserfrei

gedachte Oxalsäure, plus einen Kohlenwasserstoff uns denken, wenn diese Bezeichnungsweise für die Säuren entweder eine synthetische oder eine analytische Gleichung wäre. Diesen Formeln aber, wie es Kolbe will, einen absoluten Werth beizulegen und anzunehmen, dass dadurch die Molekülarconstitution der Essigsäure ausgedrückt werde, das ist etwas, das aller Logik zu widersprechen scheint.

Bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft wird es schwierig sein, allgemeine Regeln für die Construction der heterologen Reihen aufzustellen, da man alle synoptischen Formeln, die auf Körper derselben Reihe anwendbar wären, kennen müsste, um, was ihre Generation anbelangt, die hierarchische Ordnung der verschiedenen Glieder festzustellen. Es gelingt jedoch bis zu einem gewissen Grade, wenn man die verschiedenen heterologen Reihen durch die Vergleichung der in ihnen enthaltenen isologen und homologen Reihen vervollständigt. Die Reihenfolge der so generalisirten isologen Glieder giebt alsdann die Entwickelung der heterologen Reihe, welche sich auf eigenthümliche Weise durch den Werth der veränderlichen und der allgemeinen Formel definirt.

Es ist bemerkenswerth, dass das erste Glied einer isologen oder homologen Reihe nicht immer C_1 enthält, wie man vielleicht glauben sollte. Der Versuch beweist im Gegentheil, dass es erste Glieder giebt, welche mehrere Aequivalente Kohlenstoff enthalten. Das Räsonnement sagt übrigens, dass dem so sein muss. Das Glycocoll $C_2H_5NO_2$ z. B. ist unbedingt ein erstes Glied, wenn man seine Metamorphosen mit denen eines homologen Körpers, mit dem Leucin $C_6H_{13}NO_2$ vergleicht. Letzterer Körper giebt durch oxydirende Mittel Valeriansäure (C_5) oder Valeronitril (C_5); unter dem Einfluss derselben Agentien giebt das Glycocoll Ameisensäure (C_1) und Cyanwasserstoffsäure (C_1). Da es keine niedrigeren homologen Körper geben kann, die in der Reihe vor der Ameisensäure und der Cyanwasserstoffsäure kämen, so ist es klar, dass das Glycocoll das erste Glied der Reihe ist, da sonst die durch die vorstehenden Reactionen gegebenen Gleichungen nicht realisirt werden könnten. Eine ähnliche Betrachtungsweise zeigt, dass die Oxalsäure ein erstes Glied ist, eben so mag es auch mit dem Benzol (Benzin) sein (und folglich

auch mit der Benzoesäure, Salicylsäure und dem Phenol), das noch durch kein Agens gespalten werden konnte.

Wenn man alle ersten Glieder kennte, so würde durch ihre Vereinigung die erste heterologe Reihe, ein Prototypus entstehen, aus dem sich natürlich die Coordination der noch folgenden Reihen deduciren lassen würde. Man würde nach und nach zu dieser Kenntniss gelangen, wenn man anstatt die Körper durch eine einzige rationelle oder synoptische Formel auszudrücken, man im Gegentheil die Bezeichnungen dadurch vervielfältigt, dass man alle Metamorphosen in Gleichungen bringt und daraus die ersten schon bekannten Glieder zu ziehen sucht.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die Beziehung zwischen den heterologen und den isologen oder homologen Reihen eine so innige ist, dass beide Reihen eben so wenig getrennt werden können, als man sich die beiden Seiten einer Medaille isolirt vorstellen kann. Um die Constitution eines Körpers zu ermitteln, muss man genau den Platz bestimmen, den der Körper in beiden Reihen einnimmt.

Dieses doppelte Aussehn hat übrigens jeder Körper, man mag ihn betrachten wie man will. Durch jede chemische Metamorphose entstehen wenigstens zwei Producte, und es ist sehr wahrscheinlich, dass wenn sich mehr bilden, diess nur die Wirkung secundärer Reactionen ist, durch welche die beiden ersten Producte sich wieder je in zwei andere spalten. Die Salze, die Aether und die Amide zeigen diese Spaltungen auf die deutlichste Weise.

Diesem allgemeinen Character der bekanntesten Körper in der Chemie muss es zugeschrieben werden, dass die dualistische Theorie von vielen Gelehrten so sehr begünstigt wurde, obgleich dieselbe viel Unzusammenhängendes und Unerklärtes zeigt. Wir selbst glauben, dass dieser Character der Dualität sich bis zu einer gewissen Grenze auf alle Körper in der Chemie, selbst auf die einfachen Körper erstreckt, denn fast alle genau untersuchten Reactionen können durch doppelte Zersetzungen ausgedrückt werden, und es lässt sich annehmen, dass die noch zweifelhaften Reactionen durch secundäre Einwirkungen complicirt geworden sind, und ohne diese von der allgemeinen Regel keine Ausnahme machen würden. Wenn sich z. B. Chlor-

wasserstoffsäure durch die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erzeugt, so nehmen wir nicht eine directe Verbindung, eine Nebeneinanderlegung der beiden Elemente, sondern eine wirkliche doppelte Zersetzung an, welche auf die folgende Weise ausgedrückt werden kann:

Vorher.	Nachher.
H H	H Cl
Cl Cl	Cl H

Auf diese von Laurent schon vor langer Zeit ausgesprochene Idee sind auch andere Chemiker durch Betrachtungen anderer Art gebracht worden; Favre und Silbermann sprechen sie bei ihren Untersuchungen über die bei den chemischen Verbindungen entwickelte Wärme aus; dasselbe that in der neueren Zeit Brodie.

Es ist leicht einzusehen, dass das doppelte Aussehn (*double face*), das wir in jedem Körper annehmen, mit der dualistischen Elektrochemie nichts gemein hat. Für uns ist jeder Körper eine Einheit, ein Gebäude, das mehrere Seiten zeigt, von denen immer zwei und zwei zusammen gruppirt sind und folglich auf diese Weise wirkliche *chemische Paare* bilden, welche sich bei den Metamorphosen trennen. Was aber wesentlich unsere Ansichten characterisirt, ist, dass wir in dem nämlichen Körper mehrere Systeme von Paaren von ungleicher Stabilität annehmen, so dass derselbe je nach den Umständen, unter denen er sich befindet, nach der Richtung des einen oder des anderen Systemes hin spalten kann. Die Leichtigkeit, mit welcher gewisse Paare sich spalten, ist nicht immer gleich; während die doppelten Zersezzungen bei den Salzen sehr deutlich hervortreten, gehen sie schwieriger bei den Aethern und Amiden, namentlich bei den Acetonen vor sich. Die einen spalten sich schon durch einfaches Sieden ihrer wässrigen Lösung, andere bedürfen der Dazwischenkunft der Kalis oder einer starken Säure, noch andere schmelzenden Kalis und gesteigerter Temperatur. Die doppelte Zersetzung der Salze ist fast immer eine unmittelbare und das salinische Paar ist sogleich von Anfang an angenommen worden; anstatt nun aber auf ähnliche Weise die Spaltung von Paaren zu erklären, die mehr Stabilität besitzen, wie z. B. die Amide, hat man weitläufige Hypothesen aufgestellt, welche unnöthigerweise die Demonstration der einfachten Metamorphose erschweren.

Da unserer Ansicht zu Folge, die Körper nicht doppelte Gebäude sind, d. h. Paare, welche nicht fertig gebildet existiren, ihre Gegenwart sich aber kund giebt, wenn man sie mit anderen Körpern zusammenbringt, so versteht es sich von selbst, dass die Kohlensäure, das Kohlenoxyd und selbst die einfachen Körper, Chlor, Wasserstoff u. s. w. die Elemente gewisser Paare bilden, eben so gut, wie diess bei dem Wasser, den Alkoholen, dem Ammoniak der Fall ist. Existiren für die Alkohole Paare, die durch Wasser und durch einen Kohlenwasserstoff nCH_2 ausgedrückt werden, so existiren auch ähnliche Paare, die aus Wasserstoff und denselben Kohlenwasserstoffen bestehen, sie existiren ferner für das Sumpfgas und seine Homologen, eben so für die Kohlenwasserstoffe, welche man als Radikale der Alkohole annimmt. Diese Ansicht führt zu sehr interessanten Beziehungen.

Alle Chemiker nehmen an, dass die neuerdings von Wurtz und Hoffmann entdeckten Alkoloïde mit dem Ammoniak homolog sind:

Ammoniak $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ 2 Volumen

Methylamin $N\begin{cases}H, CH_2\\H\\H\end{cases}$

Dimethylamin $N\begin{cases}H, CH_2\\H, CH_2\\H\end{cases}$

Trimethylamin $N\begin{cases}H, CH_2\\H, CH_2\\H, CH_2\end{cases}$

Es scheint uns, als ob man consequenter Weise eine ähnliche Homologie zwischen Wasser, Alkohol und Aether annehmen müsste, denn:

Wasser $O\begin{cases}H\\H\end{cases}$ 2 Volumen

Methylalkohol $O\begin{cases}H, CH_2\\H\end{cases}$

Methyläther $O\begin{cases}H, CH_2\\H, CH_2\end{cases}$

Mit demselben Rechte muss man auch die Homologie bei

dem Wasserstoff, dem Sumpfgas und den Alkoholradikalen annehmen:

Wasserstoff	$\begin{cases} H \\ H \end{cases}$ 2 Volumen
Sumpfgas	$\begin{cases} H, CH_2 \\ H \end{cases}$
Methyl	$\begin{cases} H, CH_2 \\ H, CH_2 \end{cases}$

Die vorstehenden synoptischen Formeln zeigen uns ferner, dass es ein Biäthyl-Methylamin, einen Aethyl-Methyläther giebt, dass man ferner *gemischte Radikale* ein Aethyl-Methyl, ein Amyl-Methyl u. s. w. darstellen wird:

Aethyl-Methyl	$\begin{cases} H, CH_2 \\ H, C_2H_4 \end{cases} = C_3H_8$
Amyl-Methyl	$\begin{cases} H, CH_2 \\ H, C_5H_{10} \end{cases} = C_6H_{14}$

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Sumpfgas sich zum Methyl verhält wie der Alkohol zum Aether, und diese Aehnlichkeit geht so weit, dass in dem Sumpfgas eben so wie in dem Alkohol 1 Aequivalent Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann:

Methylalkohol	$O \begin{cases} H, CH_2 \\ H \end{cases}$
Kaliummethylalkohol	$O \begin{cases} H, CH_2 \\ K \end{cases}$
Sumpfgas	$\begin{cases} H, CH_2 \\ H \end{cases}$
Zinkmethyl v. Frankland	$\begin{cases} H, CH_2 \\ Zn \end{cases}$

Die hervorgehobene Analogie findet in der Einwirkung des Wassers auf diese metallischen Verbindungen ihre Bestätigung, so giebt der Kaliumalkohol Alkohol und Kali, das Zinkmethyl Sumpfgas und Zinkoxydhydrat.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass zwischen den mit dem Wasserstoff homologen Kohlenwasserstoffen zahlreiche Isomerien möglich sind, z. B.:

$$\begin{cases} H, CH_2 \\ H, CH_2 \end{cases} \text{ isomer mit } \begin{cases} H, C_2H_4 \\ H \end{cases}$$

$$\begin{cases} H, CH_2 \\ H, C_2H_4 \end{cases} \text{ isomer mit } \begin{cases} H, C_3H_6 \\ H \end{cases}$$

$\left\{\begin{matrix} H, C_2H_4 \\ H, C_2H_4 \end{matrix}\right.$ isomer mit $\left\{\begin{matrix} H, CH_2 \\ H, C_3H_6 \end{matrix}\right.$

und mit $\left\{\begin{matrix} H, C_4H_8 \\ H \end{matrix}\right.$ u. s. w.

Wollte man, wie es die meisten Chemiker thun, den Radikalen einen absoluten Werth beilegen, so müsste man vielmehr die Kohlenwasserstoffe nCH_2 mit dem Namen der Radikale bezeichnen, weil diese Kohlenwasserstoffe in allen Verbindungen constant bleiben, weil ferner die Anhänger der electrochemischen Theorie, um nicht unconsequent zu werden, in dem Aethyl und dem Methyl einen positiven Theil und einen negativen Theil annehmen müssen.

Es versteht sich von selbst, dass die vorstehenden Formeln nicht die absolute Constitution der Körper ausdrücken sollen; wir wollen nur durch dieselben die Beziehungen zwischen den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen, die man mit dem Namen der Radikale bezeichnet, hervorheben. Je nach den Metamorphosen, die man durch die Formeln ausdrücken will, könnte man diese Formeln noch dadurch modificiren, dass man negative Glieder eintreten liesse, wie es in der früher gegebenen Tabelle der Fall war, in welcher wir die beziehendliche Constitution der Amide und den Kohlensäureäther hervorgehoben haben.

Zur Fortsetzung unserer Betrachtungen geben wir jetzt die ähnlichen synoptischen Formeln der Säuren, welche den Alkoholen entsprechen. Diese Formeln gründen sich auf eine vielen einbasischen Säuren gemeinsame Metamorphose, nämlich auf die Bildung von *Kohlensäure* und *Kohlenwasserstoff* unter der Mitwirkung der Wärme und der Alkalien.

Es ist durch das Experiment bekannt, dass die Schwefelsäure sich mit den Kohlenwasserstoffen paart und Verbindungen erzeugt, deren basischer Charakter derselbe wie derjenigen Producte ist, die man mit der Schwefelsäure und den Alkohol erhält. Mit der Schwefelsäure und dem Benzol erhält man z. B. eine secundäre neutrale Verbindung, ebenso wie es mit Schwefelsäure und Alkohol der Fall ist:

SO_4 $\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$ zweibasische Schwefelsäure

SO_4-1 $\left\{\begin{matrix} H, C_2H_6-2O \\ H \end{matrix}\right.$ einbasische Aetherschwefelsäure

$SO_4-1\left\{\begin{matrix}H.\,C_6H_6-2\\H\end{matrix}\right.$ einbasische Sulfobenzinsäure

$SO_4-2\left\{\begin{matrix}H.\,C_2H_6-2O\\H.\,C_2H_6-2O\end{matrix}\right.$ neutrales schwefelsaures Aethyloxyd

$SO_4-2\left\{\begin{matrix}H.\,C_6H_6-2\\H,\,C_6H_6-2\end{matrix}\right.$ neutrales Sulfobenzid

Wendet man dieselbe Bezeichnungsweise auf die mit Kohlensäure gebildeten Paare an, so hat man:

$CO_2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ zweibasische Kohlensäure

$CO_2-1\left\{\begin{matrix}H.\,C_2H_6-O\\H\end{matrix}\right.$ einbasische Aetherkohlensäure

$CO_2-1\left\{\begin{matrix}H,\,C_6H_6-2\\H\end{matrix}\right.$ einbasische Carbobenzinsäure $=C_7H_6O_2$

$CO_2-2\left\{\begin{matrix}H.\,C_2H_6-2O\\H.\,C_2H_6-2O\end{matrix}\right.$ neutraler Kohlensäureäther

$CO_2-2\left\{\begin{matrix}H.\,C_6H_6-2\\H.\,C_6H_6-2\end{matrix}\right.$ neutrales Carbobenzid(Benzon $=C_{13}H_{10}O$)

Die Carbobenzinsäure ist *Benzoësäure*, das Carbobenzid *Benzophenon* *), welches Letztere von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Die Reactionen stehen mit dieser Anschauungsweise im vollkommenen Einklang, die Benzoësäure spaltet sich durch Aetzkalk in Benzol und in Kohlensäure, wie schon vor langer Zeit von Mitscherlich gezeigt worden ist.

Das Benzophenon spaltet sich durch Schmelzen des Kali in benzoësaures Kali und in Benzol. Der von uns angegebenen Analogie könnte man vielleicht die Unbeständigkeit der Aetherkohlensäure und des Aetherkohlensäureäthers, mit der grossen Beständigkeit der Benzoësäure und des Benzophenons verglichen, entgegensetzen. Dieser Unterschied in der Stabilität findet sich aber in den entsprechenden Schwefelsäureverbindungen wieder; während die Aetherschwefelsäure und das schwefelsaure Aethyloxyd sehr leicht zersetzbare Verbindungen sind, setzen die Sulfobenzinsäure und das Sulfobenzid den Reagentien einen grossen Widerstand entgegen. Man erinnert sich, wie leicht die Spaltung der Nitrobenzoësäure nach den oben angedeuteten Paaren vor sich geht; wenn man Nitrobenzamid mit Ammoniumsulfhydrat behandelt, so erhält man Anilinharnstoff,

*) D. Journ. LIII, 3. u. 4. Heft.

d. i. kohlensaures Amid-Anilid; eben so verwandelt sich das Binitrobenzophenon unter dem Einfluss desselben Reagens in Flavin oder in kohlensaures Bianilid (Bianilinharnstoff, Biphenylharnstoff).

Aus den vorstehenden Thatsachen kann man den Schluss ziehen, dass *das Aceton einer einbasischen Säure sich zu dieser Säure verhält, wie ein neutraler Aether zu der entsprechenden Aethersäure,* oder mit andern Worten, dass ein Aceton in Bialkoholäther ist, in dessen Constitution ein Kohlenwasserstoff den Alkohol ersetzt hat.

Das Sulfobenzid ist jedenfalls mit demselben Recht zu den Acetonen zu zählen als das Benzophenon. Durch schmelzendes Kali wird es schwefelsaures Salz und Benzol; durch Salpetersäure und darauf folgende Behandlung mit Ammoniumsulfhydrat Sulfanilid liefern, eben so wie die Sulfobenzinsäure Sulfanilsäure liefert. Vielleicht gelingt es mit der Zeit, in dem Sulfobenzid die schwefelsauren Elemente durch die Elemente einer anderen Säure zu ersetzen. Die grosse Beständigkeit des Sulfobenzids macht die Reactionen weit schwieriger, als es bei den Aethern der Fall ist; so destillirt z. B. das Sulfobenzid beim Erhitzen mit oxalsaurem Kali unverändert über.

Nehmen wir nun an, die Benzoësäure und das Benzophenon seien für die Kohlensäure und das Benzol, was die Aetherkohlensäure für die Kohlensäure und den Alkohol ist, so formuliren sich die Säuren und die Acetone, welche mit der Essigsäure und dem gewöhnlichen Aceton homolog sind, auf folgende Weise:

Ameisensäure	$CO_3-1 \begin{cases} H, H_2 & -2 \\ H & \end{cases}$	$= CH_2O_2$
Formicon	$CO_3-2 \begin{cases} H, H_2 & -2 \\ H, H_2 & -2 \end{cases}$	$= CH_2O$
Essigsäure	$CO_3-1 \begin{cases} H, CH_4 & -2 \\ H & \end{cases}$	$= C_2H_4O_2$
Aceton	$CO_3-2 \begin{cases} H, CH_4 & -2 \\ H, CH_4 & -2 \end{cases}$	$= C_3H_6O$
Propionsäure	$CO_3-1 \begin{cases} H, C_2H_6 & -2 \\ H & \end{cases}$	$= C_3H_6O_2$
Propion	$CO_3-2 \begin{cases} H, C_2H_6 & -2 \\ H, C_2H_6 & -2 \end{cases}$	$= C_5H_{10}O$
Buttersäure	$CO_3-1 \begin{cases} H, C_3H_8 & -2 \\ H & \end{cases}$	$= C_4H_8O_2$

Butyron CO_3-2 $\begin{cases} H, C_3H_8 - 2 \\ H, C_3H_8 - 2 \end{cases} = C_7H_{14}O$

Valeriansäure CO_3-1 $\begin{cases} H, C_4H_{10} - 2 \\ H \end{cases} = C_5H_{10}O_2$

Valeron CO_3-2 $\begin{cases} H, C_4H_{10} - 2 \\ H, C_4H_{10} - 2 \end{cases} = C_9H_{18}O$

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass das *Paar Kohlensäure plus Wasserstoff oder mit demselben homologe Körper* für die einbasischen homologen Säuren $nCH_2 + O_2$ und für ihre Acetone characteristisch ist. Die Versuche von Kolbe und die neuesten von Brazier und Gosleth über die Zersetzung der organischen Salze durch die Säule, zeigen, mit welcher Leichtigkeit diese Säuren sich nach der Richtung der Paare spalten; unter dem Einflusse der Elektricität spalten sie sich in Kohlensäure und in Kohlenwasserstoffe, welche mit dem Wasserstoff homolog sind (in die sogenannten *Radikale*).

Wenn man die Analogie weiter verfolgt, so wird man zu der Annahme veranlasst, dass die durch Salpetersäure und das Mercaptan und die mit demselben homologen Körper entstehenden Verbindungen, sich zu den Säuren $n(CH_2) + O_2$ verhalten, wie sich die Sulfobenzinsäure zu der Benzoësäure verhält, d. h. diese geschwefelten Säuren charakterisiren sich durch das *Paar Schwefelsäure, plus einem mit dem Wasserstoff homologen Körper*:

Methyldithionsäure od. Sulfo-Formensäure SO_4-1 $\begin{cases} H, CH_4 - 2 \\ H \end{cases} = CH_4SO_3$

Aethyldithionsäure od. Sulfo-Acetensäure SO_4-1 $\begin{cases} H, C_2H_6 - 2 \\ H \end{cases} = C_2H_6SO_3$

Amyldithionsäure od. Sulfo-Valerensäure SO_4-1 $\begin{cases} H, C_5H_{12} - 2 \\ H \end{cases} = C_5H_{12}SO_3$

Sind diese Beziehungen gegründet, so muss man die neutralen Körper ($C_2H_6SO_2$, $C_4H_{10}SO_2$, $C_{10}H_{22}SO_2$) erhalten, welche sich zu den vorstehenden Säuren verhalten, wie das Sulfobenzid zur Sulfobenzinsäure, oder ein neutraler Aether zu der Aethersäure.

Fern von uns ist der Gedanke, als ob alle organischen Säuren die nämliche Constitution hätten, das heisst fähig wären, sich in das Paar Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zu spalten. Es giebt jedoch mehrere zweibasische Säuren, namentlich die

:alsäure und die mit ihr homologen, auf welche dieselben eichungen anwendbar sind, mit dem Unterschiede jedoch, dass s Paar ausgedrückt wird durch zwei Aequivalente Kohlensäure ıs einem Aequivalent Wasserstoff und mit diesem homologe ırper, oder, was dasselbe sagen will, *durch 1 Aequivalent hlensäure plus 1 Aequivalent einer einbasischen Säure* $CH_2) + O_2$ *oder ihrer Homologen.*

Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich die Ameisenıre in Oxalsäure und umgekehrt umwandelt, denn:

Ameisensäure $CH_2O_2 = CO_3H_2 + H_2 - H_2O$

Oxalsäure $C_2H_2O_4 = 2CO_3H_2 + H_2 - 2H_2O$

oder $= CO_3H_2 + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure.}} - H_2O$

e Oxalsäure ist daher Kohlenameisensäure, eben so wie die talsäure $C_8H_6O_4$ Kohlenbenzoësäure ist.

Einer von uns hat schon vor langer Zeit gefunden, dass die hlensäure, Adipinsäure und Pimelinsäure sehr leicht durch hmelzendes Kali angegriffen werden und in Carbonat und flüche Fettsäuren, Buttersäure, Valeriansäure verwandelt werden; es daher sehr wahrscheinlich, dass die genannten zweibasischen uren sich in der Richtung desselben Paares wie bei der :alsäure spalten.

Man würde in diesem Falle haben:

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = CO_3H_2 + \underbrace{C_3H_6O_2}_{\text{Propionsäure*)}} - H_2O$

$= 2CO_3H_2 + C_2H_6 - 2H_2O$

Pyroweinsäure (Lipinsäure) $C_5H_8O_4$

$= CO_3H_2 + \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure}} - H_2O$

$= 2CO_3H_2 + C_3H_8 - 2H_2O$

Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$

$= CO_3H_2 + \underbrace{C_5H_{10}O_2}_{\text{Valeriansäure}} - H_2O$

$= 2CO_3H_2 + C_4H_{10} - H_2O$

*) Der höchst gechlorte Bernsteinäther giebt bekanntlich dreifach chlorte Propionsäure (die Chlorsuccinsäure Malaguti's).

Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$

$= CO_3H_2 + \underbrace{C_6H_{12}O_2}_{\text{Capronsäure}} - H_2O$

$= 2CO_3H_2 + C_5H_{12} - 2H_2O$

Korksäure $C_8H_{14}O_4$

$= CO_3H_2 + \underbrace{C_7H_{14}O_2}_{\text{Oenanthylsäure}} - H_2O$

$= 2CO_3H_2 + C_6H_{14} - 2H_2O$ *).

Wir brauchen wohl kaum anzudeuten, dass die vorstehenden synoptischen Formeln für die Säuren und Acetone nicht die Molecularconstitution dieser Körper ausdrücken, sondern vielmehr neue Beziehungen der Metamorphosen hervorheben sollen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Es lassen sich eben so gut andere Formeln auf die Säuren und die Acetone anwenden. So lassen sich die *Acetone füglich als die Aether der Aldehyde, d. h. als Ausgangspunkte eines Paares, bestehend aus Alkohol plus Aldehyd* betrachten. Das gewöhnliche Aldehyd würde sein Methylen-Aldehyd d. h. es würde sich zu dem essigsauren Methylen verhalten, wie das Aldehyd zur Essigsäure:

Aldehyd	C_2H_4O
Essigsäure	$C_2H_4O_2$
Aceton	C_2H_4O, CH_2
Essigsaures Methylen	$C_2H_4O_2, CH_2$.

In der That spalten sich unter dem Einflusse der Hydrate der Alkalien die Acetone eben so wie die Aether in der Richtung des angegebenen Paares. Auf den ersten Anblick scheint diess nicht der Fall zu sein, da das Aceton essigsaures Salz und Sumpfgas giebt, während das essigsaure Methylen essigsaures Salz und Holzgeist erzeugt. *Eine aufmerksame Prüfung der Reaction aber zeigt, dass die Gleichung, welche die Metamorphose ausdrückt, in beiden Fällen dieselbe ist*, nur dass die Elemente eine andere Stellung einnehmen. In der That, statt dass man nach der Einwirkung der Alkalien haben würde:

---

*) Eben so würde das letzte Glied dieser homologen Reihe, die *Fettsäure* $C_{10}H_{18}O_4$ ($C_{20}H_{20}O_8$) beim Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat *Pelargonsäure* $C_9H_{18}O_2$ ($C_{18}H_{18}O_4$) geben.

D. Uebers.

Essigsaures Methylen $\underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{CH_2, H_2O}_{\text{Holzgeist}}$

Aceton $\underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{CH_2, H_2O}_{\text{Holzgeist}}$

man für das Aceton:

$$\underbrace{C_2H_4O, O}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{CH_2, H_2}_{\text{Sumpfgas.}}$$

Die häufige Oxydation des Aldehyds und seine Umwandlung Essigsäure in einer grossen Anzahl von Umständen, schien auch diese Voraussetzung zu bestätigen. Der vorstehenden ;chauungsweise der Acetone legen wir eine gewisse Wichtigbei, nicht, weil sie eine Spaltungsweise dieser Körper drückt, sondern hauptsächlich, weil sie, wie wir Ursache ha- ı anzunehmen, zu der *synoptischen* Bildung der Acetone ren wird. Wenn man in der Wärme Kalialdehyd und ein fomethylsaures Alkali auf einander einwirken lässt, so wird n ohne Zweifel wie bei ähnlichen Reactionen schwefelsaures z und einen Methyläther erhalten, der nur Aceton sein kann:

$$\underbrace{C_2H_3KO}_{\text{Kaliumaldehyd.}} + \underbrace{CH_3KSO_4}_{\text{sulfomethyls. Kali.}} = SO_4K_2 + \underbrace{C_3H_6O.}_{\text{Aceton.}}$$

Nimmt man anstatt des sulfomethylsauren Salzes die ätherwefelsauren Salze der anderen Alkohole, so wird man einsse Anzahl neuer Körper erzeugen können, deren Constitue ı ähnlich derjenigen der schon bekannten Acetone sein wird, aber nicht durch trockne Destillation der Baryt - oder der ksalze auf die Weise wie die letzterwähnten Acetone erhalten ·den können.

Man würde dann erhalten:

Methylaldehyd	C_2H_4O, CH_2	Aceton
Aethylaldehyd	C_2H_4O, C_2H_4	unbekannt
Amylaldehyd	C_2H_4O, C_5H_{10}	unbekannt
Methyl-Propionaldehyd	C_3H_6O, CH_2	unbekannt
Aethyl-Propionaldehyd	C_3H_6O, C_2H_4	Propion
Amyl-Propionaldehyd	C_3H_6O, C_5H_{10}	unbekannt
Methyl-Butyralaldehyd	C_4H_8O, CH_2	unbekannt
Aethyl-Butyraldehyd	C_4H_8O, C_2H_4	unbekannt
Amyl-Butyraldehyd	C_4H_8O, C_5H_{10}	unbekannt etc.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass man eben so viel Acetone, als es Äther giebt, darstellen kann, dass ferner die Anzahl der nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten Aldehyde verhältnissmässig gering ist, wenn man sie mit der Anzahl der Aldehyde vergleicht, deren Existenz vorausgesehen werden kann.

Wir können die Wichtigkeit dieser Beziehung nicht genug hervorheben, denn es ist klar, dass wenn es gelingen sollte, die Acetone einfach zu oxydiren, wie diess bei dem freien Aldehyd und dem Aldehyd-Ammoniak der Fall ist, man auch die Acetone in wirkliche Aether umwandeln könnte. Man würde in diesem Falle das so wichtige Problem der künstlichen Bildung der Alkohole gelöst haben. Man hat in der That:

$$\underbrace{C_2 H_4 O}_{\text{Aldehyd}} + O = \underbrace{C_2 H_4 O_2}_{\text{Essigsäure}}$$

$$\underbrace{C_2 H_4 O, NH_3}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + O = \underbrace{C_2 H_4 O_2, NH_3}_{\text{Essigs. Ammoniak}}$$

$$\underbrace{C_2 H_4 O, CH_2}_{\text{Aceton}} + O = \underbrace{C_2 H_4 O_2, CH_2}_{\text{Essigs. Methyloxyd}}$$

Bekanntlich ist es sehr leicht, das essigsaure Methyloxyd in Essigsäure und in Holzgeist zu zersetzen.

Nach diesem Ideengang ist das Butyron der Butyraldehydäther des noch unbekannten Propionsäurealkohols

$$\underbrace{C_7 H_{14} O}_{\text{Butyron}} = C_4 H_8 O, C_3 H_6$$

Durch die Hydrate der Alkalien wird das Butyron umgewandelt in Propionsäure und in einen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich $C_3 H_8$ und homolog mit dem Sumpfgas ist. Aber durch Oxydation würde das Butyron in $C_7 H_{14} O_2$ d. h.

$$C_7 H_{14} O_2 = C_4 H_8 O_2, C_3 H_6$$

umgewandelt werden, welcher Körper durch Alkalien in Buttersäure und in den Alkohol der Propionsäure $C_3 H_8 O$ zerlegt werden würde.

Der Eine von uns hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung der Nitropropionsäure mit Butyron und Salpeter-

säure, stets eine ziemlich beträchtliche Menge einer flüchtigen Flüssigkeit erzeugt wird, welche der weitern Einwirkung der Salpetersäure vollständig widersteht. Diese Flüssigkeit enthält keinen Stickstoff, ist leichter als Wasser, darin unlöslich, siedet bei ungefähr 125° und besitzt einen Geruch, der mit dem des Buttersäureäthers täuschende Aehnlichkeit hat. Bei der Analyse gab dieses Product Zahlen, welche vollkommen mit der Formel $C_7 H_{14} O_2$, d. h. mit der des oxydirten Butyrons übereinstimmen. Der Mangel an Material gestattete uns nicht, diese interessante Reaction zu verfolgen. Wir haben uns aber vorgenommen, darauf zurückzukommen, und durch neue Versuche die eben ausgesprochenen Betrachtungen zu unterstützen.

Bei der Veröffentlichung der gegenwärtigen Notiz war es nur unsere Absicht, die Principien klar hinzustellen, die schon seit langer Zeit bei unseren Untersuchungen die leitenden waren. Wir stellen sie gewissermaassen der Art von Manifest entgegen, das neuerdings in dem Giessener Journal veröffentlicht worden ist. Die Zukunft wird über uns entscheiden und wird zeigen, auf welcher Seite das Recht liegt.

Man hat uns, mit einer Art von Geringschätzung den Vorwurf gemacht, dass wir *chemische Algebra* trieben. Wir nehmen diesen Ausdruck mit Genugthuung an, denn wir glauben, dass wirkliche Fortschritte in der Chemie nicht darin bestehen, Thatsachen zu vervielfältigen und Versuche ohne Zusammenhang anzustellen, sondern vielmehr darin, Analogien nachzuweisen, dieselben durch Formeln zu generalisiren und auf diese Weise Gesetze aufzustellen, deren Kenntniss allein mit Gewissheit die Erscheinungen voraus zu sehen gestattet.

XLIV.
Nachträgliche Bemerkungen über die Zusammensetzung der Turmaline.

Von

R. Hermann.

Im verflossenen Jahre hat Rammelsberg eine grosse Anzahl von Turmalin-Analysen mitgetheilt, die derselbe besonders in der Absicht angestellt hatte, um die so schwankende Mischung dieser Mineralien zu constatiren. Es freut mich, dass Rammelsberg in dieser Beziehung dieselben Resultate erhielt wie ich, und dass auch er bekennen musste, dass diese Schwankungen in der inneren Natur der Turmaline begründet wären und keinesweges als Folge von Zersetzungen betrachtet werden könnten.

Nur in Betreff der Natur der flüchtigen Bestandtheile dieser Mineralien ist Rammelsberg anderer Ansicht wie ich. Er sagt nämlich, dass er sich viel Mühe gegeben habe, meine Angabe in Betreff des Kohlensäuregehaltes der Turmaline zu prüfen, aber keinen einzigen gefunden habe, der Kohlensäure enthalten hätte. Dagegen sei Fluor, zuweilen auch eine geringe Menge von Phosphorsäure in diesen Mineralien enthalten, welche Bestandtheile sowohl von mir, als auch von den anderen Chemikern, die sich mit Turmalin-Analysen beschäftigt hätten, übersehen worden wäre.

Die Versuche, auf die sich meine Ansicht stützt, waren folgende:

Brauner Turmalin vom Hörlberge bei Bodenmais in Baiern wurde in einem Porcellanrohre bis zum Schmelzen erhitzt und das dabei entwickelte Gas durch Kalkwasser geleitet, was dadurch getrübt wurde. Der Niederschlag löste sich in Salzsäure unter Schäumen auf. Nach Entfernung der Kohlensäure brachte Aetzammoniak in dieser Lösung keine Spur eines Niederschlags hervor.

Aus diesem Versuche folgte also, dass, der Turmalin vom Hörlberge Kohlensäure enthält. Da nun dieser Turmalin weder

vor dem Löthrohre, durch Glühen im Glaskolben, einen Wassergehalt zu erkennen gab, noch durch gelindes Glühen über der Lampe einen Gewichtsverlust erlitt; da ferner der Niederschlag, den die durch Schmelzen des Turmalins entwickelten Gase in Kalkwasser hervorbrachten, kein Fluor enthielt, so schloss ich, dass die flüchtigen Bestandtheile der Turmaline bloss aus Kohlensäure beständen.

Da aber Rammelsberg so entschieden das Vorkommen von Kohlensäure in diesen Mineralien bestreitet, so musste ich auf den Gedanken kommen, dass sich der Turmalin vom Hörlberge in dieser Beziehung vielleicht anders verhalten könnte, als Turmaline von anderen Fundörtern. Ich habe daher einen ähnlichen Versuch mit dem schwarzen Turmaline von Gornoschit bei Katharinenburg angestellt.

Derselbe war in Chloritschiefer eingewachsen und ganz frisch. Durch Schmelzen in der Esse verlor er 2,50 p. C. an Gewicht.

Beim Schmelzen im Porcellanrohre entwickelte sich Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wurde. Dieses Gas bestand natürlich grösstentheils aus der atmosphärischen Luft des Apparats. Krystallisirte Boraxsäure brachte darin nicht die geringste Raumveränderung hervor. Dagegen verschluckte Aetzkali eine merkliche Menge dieses Gases. Leider liess sich die dadurch angezeigte Kohlensäure auf diese Weise nicht quantitativ bestimmen, weil die Porcellanröhren in so hoher Temperatur nicht ganz undurchdringlich für Gasarten sind und weil wohl auch schwerlich auf diese Weise alle Kohlensäure ausgetrieben werden könnte.

Bei diesem Versuche bemerkte ich, dass sich im kalten Ende des Porcellanrohrs eine nicht unbeträchtliche Menge von Wasser condensirt hatte. Diese Erscheinung war um so auffallender, als auch dieser Turmalin vor dem Löthrohre auf Wasser geprüft worden war, aber keine Spur davon gezeigt hatte. Dieses Wasser würde dann auch die Flusssäure zurückgehalten haben, weshalb es näher untersucht werden musste.

355 Gran Turmalin von Gornoschit wurden in einer kleinen Porcellanretorte zum Schmelzen gebracht und das Wasser in einer gut anschliessenden Vorlage, die durch Eis abgekühlt wurde, condensirt. Man erhielt dabei 6 Gran oder 1,69 p. C.

Wasser. Dasselbe war klar, hatte einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff und war fast geschmacklos. Gegen Lakmus reagirte es schwach sauer. Silberlösung zeigte einen geringen Gehalt von Salzsäure an. Als man Kalkwasser zu dieser Flüssigkeit in die Vorlage goss, entstand eine weisse Trübung, die sich besonders vor der Oberfläche der Flüssigkeit aus bildete. Das zugesetzte Kalkwasser überzog sich nämlich augenblicklich mit einer dicken Haut von kohlensaurem Kalke und deutete dadurch auf einen besonders reichlichen Gehalt der in der Vorlage enthaltenen Luft an Kohlensäure. Dieser durch das Kalkwasser bewirkte Niederschlag löste sich vollständig in schwacher Essigsäure mit Gasentwickelung auf. Auch nach dem Verjagen des geringen Ueberschusses von Essigsäure durch Eindampfen u. Lösen des Rückstandes in Wasser, blieb keine Spur von Fluorcalcium ungelöst.

Also auch aus diesen Versuchen folgt, dass der Turmalin Kohlensäure enthalte. Von Fluor zeigte sich im Turmaline von Gornoschit keine Spur. Dagegen enthielt er 1,69 p. C. Wasser. Wenn es erlaubt wäre die Quantität der in diesem Turmaline enthaltenen Kohlensäure aus der Differenz des gefundenen Wassers und des absoluten Gewichtsverlustes, den dieses Mineral beim Schmelzen erleidet, zu berechnen, so würde sie 0,81 p. C. betragen.

Eine ganz besondere Berücksichtigung verdient der durch vorstehenden Versuch nachgewiesene Wassergehalt der Turmaline. Es kann nicht befremden, dass derselbe bisher übersehen wurde, da er sich auf die gebräuchliche Weise nicht nachweisen liess, indem Turmaline, eben so wie manche Specksteine, Talke, Steatite und Chlorite das Wasser so hartnäckig zurückhalten, dass es erst durch die höchsten Hitzgrade ausgetrieben wird, und durch Löthrohrproben und Glühen über der Lampe nicht aufgefunden werden kann.

Dieser Wassergehalt der Turmaline modificirt meine frühere Ansicht über die Natur der flüchtigen Bestandtheile dieser Mineralien in so fern, als dieselben nicht bloss aus reiner Kohlensäure, sondern aus Wasser und Kohlensäure bestehen.

Einen ähnlichen Einfluss muss er auch auf Rammelsberg's Analysen ausüben, da dieser Chemiker den ganzen Verlust, den die Turmaline in hoher Hitze erleiden, für Fluorsilicium hielt. Dass diese Annahme nicht richtig sein könne,

folgt auch noch aus anderen Beobachtungen. Ich möchte namentlich auf folgende aufmerksam machen:

1) Es ist bekannt, dass die meisten Turmaline beim Zusammenschmelzen mit wasserfreiem Boraxglase ein starkes Aufschäumen bewirken. Hierbei wird also ein Gas ausgetrieben, was nicht aus Fluorsilicium oder aus Fluorbor bestehen kann, weil sowohl Fluornatrium als auch Topas mit Boraxglas ganz ruhig zusammenschmelzen, ohne auch nur eine einzige Gasblase zu entwickeln.

2) Rammelsberg erhielt beim Schmelzen des rothen Turmalins von Paris, in Maine, im Porcellanrohre eine saure *Flüssigkeit.* In dieser Flüssigkeit war doch, abgesehen von ihrem Gehalte von Flusssäure, bestimmt auch Wasser enthalten. Man kann daher nicht begreifen, wie Rammelsberg den Glühverlust auch dieses Turmalins als wasserfreies Fluorsilicium in Rechnung bringen konnte.

3) Rammelsberg sagt:

> „Wenn man Turmaline mit kohlensaurem Alkali schmilzt, mit Wasser auslaugt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, u. dann, nach Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure, mit Ammoniak u. Chlorcalcium vermischt, so erhält man allerdings oft *keinen Niederschlag.*"

Diess soll seinen Grund theils in der Löslichkeit des Fluorcalciums in Ammoniaksalzen, theils in dem Gehalte der Turmaline an Fluorborverbindungen haben, welche, wie es schiene, durch das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht, oder nicht vollständig zerlegt würden.

In manchen Turmalinen, namentlich in dem rothen von Roczena, wäre übrigens die Menge des Fluors so bedeutend, dass man durch Fällung mit Chlorcalcium, bei Ausschluss von Ammoniaksalzen, ziemlich viel Fluorcalcium erhalten könne.

Zu diesen Angaben Rammelsberg's lässt sich bemerken, dass es sehr unwahrscheinlich sein dürfte, dass gegen 2 p. C. Fluor, wie sie Rammelsberg in den verschiedenen Turmalinen gefunden haben will, sich nicht mehr durch Schmelzen der Turmaline mit kohlensauren Alkalien und Fällen mit Chlorcalcium, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, sollten nachweisen lassen. Ich habe deshalb folgenden Versuch angestellt:

1 Gran Fluornatrium wurde mit 80 Gr. kohlensaurem Natron gemengt und diese Salze in 12 Unzen Wasser gelöst. Hierauf wurde diese Flüssigkeit mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt und nach der Entfernung der Kohlensäure, Ammoniak und Chlorcalcium zugesetzt. Es entstand sogleich ein Niederschlag von Fluorcalcium. Man liess denselben absetzen, entfernte die klare Flüssigkeit und übergoss den Bodensatz mit Essigsäure. Dabei löste sich etwas kohlensaurer Kalk auf, das Fluorcalcium aber blieb in einer dem angewandten Fluornatrium entsprechenden Menge ungelöst.

Dieser Versuch beweist, dass die Ammoniaksalze das Fluorcalcium nicht gehindert haben würden, sich aus dem alkalischen Auszuge der Turmaline auszuscheiden, wenn dieser wirklich so viel Fluor enthalten hätte als Rammelsberg angiebt.

Rammelsberg scheint auch gefühlt zu haben, dass die Ammoniaksalze nicht der alleinige Grund gewesen sein konnten, dass er in vielen Fällen keinen Niederschlag von Fluorcalcium erhielt; denn er sagt, dass es scheine, dass Fluorborverbindungen durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien nicht, oder doch nicht vollständig zerlegt würden. Diess wäre etwas Neues und müsste durch besondere Versuche ausgemittelt werden. Wenn aber unter diesen Umständen die Fluorborverbindungen nicht zerlegt werden, so könnte der alkalische Auszug keiner Art von Turmalin Fluor enthalten; wenn sie dagegen theilweise zersetzt werden, so müssten die alkalischen Auszüge aller Arten von Turmalin Fluor enthalten; in keinem Falle könnte aber, wie Rammelsberg angiebt, in diesen Lösungen bald gar kein Niederschlag von Fluorcalcium, bald aber ziemlich viel davon erzeugt werden.

Man sieht, in welche Widersprüche sich Rammelsberg in Betreff des Fluorgehaltes der Turmaline verwickelt. Diese Beobachtungen müssen daher anders gedeutet werden. Demnach dürften die Turmaline, in deren alkalischen Auszuge Chlorcalcium gar keinen Niederschlag von Fluorcalcium bewirkt, auch gar kein Fluor enthalten; in den anderen dagegen mag Fluor vorkommen, welches bei dem Turmaline von Roczena, dessen Masse nach Rammelsberg einen deutlichen Uebergang in Glimmer (Lepidolith?) zeigt, offenbar grösstentheils von dieser Beimengung herrühren dürfte. Und so würden denn Rammels-

berg's Beobachtungen auch in Betreff des Fluorgehalts der Turmaline mit meinen in Uebereinstimmung gebracht werden können; denn es gäbe dann Turmaline, die kein Fluor enthalten und ich hätte dann solche unter Händen gehabt. In anderen Turmalinen dagegen mag Fluor vorkommen. In keinem Falle kann aber der Fluorgehalt so bedeutend sein, wie ihn Rammelsberg angiebt, weil er ihn aus dem Glühverluste berechnete, während die Turmaline aber ausser dem Fluor, noch andere flüchtige Bestandtheile enthalten.

Aehnlich wie mit dem Fluor mag es sich auch mit der Kohlensäure verhalten. Schon bei meinen früheren Untersuchungen der Turmaline habe ich gefunden, dass nicht alle Turmaline Kohlensäure enthielten. Wenn also Rammelsberg keine Kohlensäure fand, so beweist das nichts weiter, als dass die von ihm geprüften Turmaline keine Kohlensäure enthielten; aber es kann daraus nicht gefolgert werden, dass auch die von mir in dieser Hinsicht untersuchten keine enthalten haben sollten.

Was den Gehalt der Turmaline an Phosphorsäure anbelangt, so kommt auch diese Säure nach Rammelsberg nicht in allen Turmalinen vor. Von 30 Varietäten enthielten nur 15 bestimmbare Mengen, die zwischen 0,06 und 0,27 p. C. schwankten. Ich glaube nicht nöthig zu haben mich gegen den Vorwurf zu vertheidigen, dass ich bei meinen Analysen diese Spuren von Phosphorsäure übersehen hätte. Wenn der Werth der Mineralanalysen durch eine solche Spurenjagd begründet werden soll, so genügt es nicht mehr, wie bisher, Quantitäten von ungefähr 20—30 Gr. Mineral in Arbeit zu nehmen; man müsste dazu viel grössere Mengen verwenden und könnte dann allerdings die Liste der in denselben vorkommenden Bestandtheile oft bedeutend vermehren. Uebrigens war zu der Zeit, wo ich die Turmaline untersuchte, noch kein Mittel bekannt, so geringe Mengen von Phosphorsäure in Verbindung mit Thonerde entdecken zu können. Die Anwendung molybdänsauren Ammoniaks zu diesem Zwecke gehört erst der neueren Zeit an. Aber darauf muss ich nochmals aufmerksam machen, dass die Methode, durch welche Rammelsberg jene Quantitäten von Phosphorsäure bestimmt hat, für diesen Zweck ganz unbrauchbar ist. Rammelsberg löste nämlich die Thonerde, die er bei der Analyse der Turmaline erhielt, und die die Phosphorsäure enthalten sollte, in Salzsäure, und setzte

zu dieser Lösung Weinsteinsäure, Ammoniak und ein Talkerdesalz. Dabei soll phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergefallen sein, aus welcher Rammelsberg den Gehalt der Turmaline an Phosphorsäure berechnete. Nach meinen Versuchen wird unter diesen Umständen der phosphorsauren Thonerde die Phosphorsäure durch Magnesia gar nicht entzogen. Wenn man nämlich eine so grosse Menge von Weinsteinsäure anwendet, dass Ammoniak in der Lösung der phosphorsauren Thonerde keinen Niederschlag hervorbringt, so entsteht auch durch nachfolgenden Zusatz eines Magnesiasalzes keine Spur eines Niederschlags. Wenn man jetzt die Lösung wieder durch Zusatz von Salzsäure sauer macht, und die Wirkung der Weinsteinsäure durch Verdünnung der Flüssigkeit so weit schwächt, dass ein neuer Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen Niederschlag bewirkt, so fällt ein Gemenge von phosphorsaurer Thonerde und basisch weinsteinsaurer Magnesia. Man sieht leicht ein, dass ein solches Gemenge nicht als Aequivalent für die Phosphorsäure gebraucht werden kann.

Als Resultat meiner neuen Versuche über die Natur der flüchtigen Bestandtheile der Turmaline würde sich also ergeben haben:

1) Die Turmaline enthalten geringe Mengen von Wasser, die bisher übersehen wurden.

2) Im schwarzen Turmaline von Gornoschit ist kein Fluor enthalten. Doch kommt dieser Bestandtheil, nach Rammelsberg's Versuchen in anderen Varietäten vor; dürfte aber wohl niemals die Menge erreichen, die Rammelsberg angegeben hat, weil er sie aus dem Glühverlust berechnete, welchen die Turmaline in hohen Hitzgraden erleiden, wobei unberücksichtigt bleibt, dass in diesen Mineralien, ausser dem Fluor noch andere flüchtige Bestandtheile enthalten sind.

3) Der braune Turmalin von Hörlberge in Baiern und der schwarze Turmalin von Gornoschit am Ural, enthalten Kohlensäure. Wenn daher Rammelsberg in anderen von ihm untersuchten Proben diese nicht auffinden konnte, so beweist diess nur, dass die Kohlensäure kein constanter Bestandtheil der Turmaline sei; was sich übrigens schon aus meinen früheren Versuchen ergab.

Unsere Kenntniss der Natur der flüchtigen Bestandtheile der Turmaline ist daher immer noch lückenhaft. Namentlich wissen wir noch nichts Sicheres über die in diesen Mineralien vorkommenden relativen Mengen von Wasser, Kohlensäure und Fluor, deren Bestimmung übrigens mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. Es entsteht daher die Frage, welchen Einfluss diese Unsicherheit auf unsere Kenntniss von der stöchiometrischen Constitution der Turmaline auszuüben vermag. Nach meinen Versuchen schwankt die Menge der flüchtigen Bestandtheile der Turmaline zwischen 1,66 und 2,50 p. C. Auf diese Mengen kam beim Turmaline von Gornoschit ungefähr 1,69 p. C. Wasser und 0,81 p. C. Kohlensäure. Fluor und Kohlensäure dürften daher wohl nur selten 1 p. C. übersteigen. Da nun ausserdem diese Bestandtheile nicht constant vorkommen, so können sie auch nicht wesentlich zur Constitution der Turmaline gehören. Auch das Wasser übersteigt nicht die Menge, die sich so häufig in den Mineralien vorfindet und gewöhnlich als hygroskopisch betrachtet wird; wiewohl die grosse Kraft, mit der es von den Turmalinen zurückgehalten wird, dieser Ansicht nicht günstig ist. Es wäre daher wohl möglich, dass dieses Wasser einen Theil der Basen oder der Säuren verträte. Seine Menge ist aber so unbedeutend, dass sie nur einen geringen Einfluss auf die Sauerstoffproportionen der Turmaline auszuüben vermag. Der schwarze Turmalin von Gornoschit bestand z. B. nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	39,00	20,24	= 27,59
Borsäure	10,73	7,35	
Thonerde	30,65	14,29	= 14,76
Eisenoxyd	1,58	0,47	
Eisenoxydul	6,10	1,35	= 5,00
Magnesia	9,44	4,65	
Wasser	1,69	1,50	
Kohlensäure	0,81		
	100,90		

Wollte man nun mit Scheerer annehmen, dass 3 Atome Wasser in diesem Turmaline 1 Atom Magnesia verträten, so würden wir die Sauerstoffproportion von $\dot{R} : \dddot{\mathrm{R}} : (\dddot{Si} + \dddot{B})$

$$= 1 : 2,68 : 5,01$$

erhalten. Betrachtet man aber das Wasser als nicht wesentlich, so erhält man die Proportion: 1 : 2,95 : 5,51.

Wir werden später bei der Betrachtung der Mischungsreihe

A - Turmalin				(a)	1					1	0,66	1,77
1½	do	Gouverneur, New-York	braun	(a + 1½ b)	1	2,25	0,85	3,02	3,87	1	2,28	3,81
2fach	do	Eibenstock, Sachsen	dunkel-grün	(a + 2 b)	1	2,92	1,12	3,61	4,73	1	2,72	4,36
2½fach	do	Monroe, Connecticut	braun	(a + 2½ b)	1	3,03	1,20	3,94	5,14	1	3,13	4,87
do	do	Windisch-Kappel, Kärnthen	braun	do	1	3,12	1,22	3,78	5,00	do	do	do
do	do	Zillerthal, Tyrol	schwarz	do	1	3,26	1,16	3,89	5,05	do	do	do
3fach	do	Oxford, New-Hampshire, Nordamerika	braun	(a + 3 b)	1	3,34	1,37	4,04	5,41	1	3,50	5,33
do	do	Havredal b. Krageroe, Norw.	schwarz	do	1	3,66	1,31	4,18	5,49	do	do	do
do	do	Haddam Connecticut	schwarz	do	1	3,67	1,18	4,24	5,42	do	do	do
do	do	Grönland, Godhaab	schwarz	do	1	3,71	1,07	4,15	5,22	do	do	do
do	do	Texas, Lancaster, County	schwarz	do	1	3,89	1,32	4,53	5,85	do	do	do
4fach	do	St. Gotthardt, Schweiz	braun-schwarz	(a + 4 b)	1	4,29	1,56	4,99	6,55	1	4,15	6,15
do	do	Snarum, Ramfossen	schwarz	do	1	4,47	1,54	5,00	6,54	do	do	do
do	do	Unity, New-Hampshire	schwarz	do	1	4,59	1,20	4,78	5,98	do	do	do
6fach	do	Alabaschka, Sibirien	schwarz	(a + 6 b)	1	5,77	1,72	5,85	7,57	1	5,20	7,33
7fach	do	Andreasberg, Sonnenberg	schwarz	(a + 7 b)	1	5,8	1,70	6,16	7,86	1	5,62	8,00
8fach	do	Bovey-Tracy, Devonshire, Engl.	schwarz	(a + 8 b)	1	6,12	1,77	6,45	8,22	1	6,0	8,47
do	do	Elba	schwarz	do	1	6,47	1,66	6,52	8,18	do	do	do
10fach	do	Saar, Mähren	schwarz	(a + 10 b)	1	6,63	2,13	6,87	9,00	1	6,63	9,24
12fach	do	Langenbielau, Schlesien	schwarz	(a + 12 b)	1	7,2	1,97	7,27	9,24	1	7,14	9,90
do	do	Elba	grün	do	1	7,29	1,97	7,52	9,49	do	do	do
do	do	Sarapulsk, Ural	blau-schwarz	do	1	7,4	1,72	7,93	9,65	do	do	do
16fach	do	Brasilien	grün	(a + 16 b)	1	7,7	2	8	10	1	7,92	10,88
do	do	Paris, Maine, Nordamerika	grün	do	1	8	2,08	7,92	10	do	do	do
do	do	Chesterfield, Massachusets	grün	do	1	8	2,32	9,08	11,4	do	do	do
do	do	Krumman, Böhmen	schwarz	do	1	8,08	2,35	8,50	10,85	do	do	do
24fach	do	Schastausk, Ural	roth	(a + 24 b)	1	9,64	1,40	9,40	11,80	1	8,90	12,12
do	do	Paris, Maine	roth	do	1	9,92	3,05	9,85	12,90	do	do	do
48fach	do	Elba	roth	(a + 48 b)	1	11,33	2,95	11,15	14,10	1	10,21	13,75
B - Turmalin				(b)						1	12	16

der Turmaline sehen, dass keine dieser Proportionen einen
schiedenen Vorzug vor der andern in Anspruch nehmen ka
Unter diesen Umständen bleibt nichts übrig, als die f
tigen Bestandtheile der Turmaline einstweilen bei der Betrach
ihrer stöchiometrischen und heteromeren Constitution gän
Seite zu lassen und sie in den Analysen unter der allgem
Bezeichnung der flüchtigen Bestandtheile oder des Glühverlu
zusammenzufassen. Auch Rammelsberg hat bei seinen
rechnungen der Sauerstoffproportionen der Turmaline auf i
Fluorgehalt weiter keine Rücksicht genommen.

Was nun die Proportionen der fixen Bestandtheile der T
maline anbelangt, so ist unsere Kenntniss derselben, durch
grosse und mühvolle Arbeit Rammelsberg's bedeutend
weitert worden.

Die Zusammensetzung von mehr als dreissig Turmalinen v
verschiedenen Fundörtern liegt jetzt klar vor unsern Aug
Wir sehen, wie die Mischung des Turmalines von Gouvern
mit der Sauerstoffproportion = 1 : 2,25 : 3,87 durch eine la
Reihe von Zwischengliedern ganz allmählich und ohne gros
Intervallen in die Mischung des rothen Turmalines von Elba
der Sauerstoffproportion = 1 : 11,33 : 14,10 übergeht. Die
Erscheinung ist eine neue Bestätigung der Heteromerie.

Besonders interessant wird aber die Mischungsreihe d
Turmaline noch durch den Umstand, dass sie, wenn m
annimmt, dass die Borsäure Kieselsäure vertrete, mit d
Mischungsreihe der gemeinen Glimmer übereinstimmt.

Die Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle
der Turmaline wäre demnach:

$$A = (3\dot{R}_3 \left\{\begin{matrix}\ddot{B}_2\\ \ddot{Si}_2\end{matrix}\right. + 2\ddot{\bar{R}} \left\{\begin{matrix}\ddot{Si}\\ \ddot{B}\end{matrix}\right.)$$

$$B = (\dot{R} \left\{\begin{matrix}\ddot{B}_2\\ \ddot{Si}_2\end{matrix}\right. + 2\ddot{\bar{R}} \left\{\begin{matrix}\ddot{Si}_3\\ \ddot{B}_3\end{matrix}\right.)$$

Die primitiven Moleküle der gemeinen Glimmer sind, wie bereits an einem anderen Orte nachgewiesen wurde, ganz analog zusammengesetzt. Die Turmaline wären also, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, Glimmer, in denen ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure vertreten wird. Dieser Umstand dürfte auch in krystallographischer Hinsicht eine nahe Verwandtschaft der Formen der Turmaline und der einachsigen Glimmer begründen, wofür auch die Uebergänge von Turmalin in Glimmer und in Chlorit sprechen.

In nachstehender Tabelle sind die beobachteten und die aus der Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle berechneten Sauerstoffproportionen der Turmaline zusammengestellt worden.

A - Turmalin				(a)	1							
1½	do	Gouverneur, New-York	braun	(a+1½ b)	1	2,25	0,85	3,02	3,87	1	[illegible]	[illegible]
2fach	do	Eibenstock, Sachsen	dunkelgrün	(a+2b)	1	2,92	1,12	3,61	4,73	1	2,72	4,36
2½fach	do	Monroe, Connecticut	braun	(a+2½b)	1	3,03	1,20	3,94	5,14	1	3,13	4,87
do	do	Windisch-Kappel, Kärnthen	braun	do	1	3,12	1,22	3,78	5,00	do	do	do
do	do	Zillerthal, Tyrol	schwarz	do	1	3,26	1,16	3,89	5,05	do	do	do
3fach	do	Oxford, New-Hampshire, Nordamerika	braun	(a+3b)	1	3,34	1,37	4,04	5,41	1	3,50	5,33
do	do	Havredal b. Krageroe, Norw.	schwarz	do	1	3,66	1,31	4,18	5,49	do	do	do
do	do	Haddam, Connecticut	schwarz	do	1	3,67	1,18	4,24	5,42	do	do	do
do	do	Grönland, Godhaab	schwarz	do	1	3,71	1,07	4,15	5,22	do	do	do
do	do	Texas, Lancaster, County	schwarz	do	1	3,89	1,32	4,53	5,85	do	do	do
4fach	do	St. Gotthardt, Schweiz	braun-schwarz	(a+4b)	1	4,29	1,56	4,99	6,55	1	4,15	6,15
do	do	Snarum, Ramfossen	schwarz	do	1	4,47	1,54	5,00	6,54	do	do	do
do	do	Unity, New-Hampshire	schwarz	do	1	4,59	1,20	4,78	5,98	do	do	do
6fach	do	Alabaschka, Sibirien	schwarz	(a+6 b)	1	5,77	1,72	5,85	7,57	1	5,20	7,33
7fach	do	Andreasberg, Sonnenberg	schwarz	(a+7 b)	1	5,8	1,70	6,16	7,86	1	5,62	8,00
8fach	do	Bovey-Tracy, Devonshire, Engl.	schwarz	(a+8 b)	1	6,12	1,77	6,45	8,22	1	6,0	8,47
do	do	Elba	schwarz	do	1	6,47	1,66	6,52	8,18	do	do	do
10fach	do	Saar, Mähren	schwarz	(a+10 b)	1	6,63	2,13	6,87	9,00	1	6,63	9,24
12fach	do	Langenbielau, Schlesien	schwarz	(a+12 b)	1	7,2	1,97	7,27	9,24	1	7,14	9,90
do	do	Elba	grün	do	1	7,29	1,97	7,52	9,49	do	do	do
do	do	Sarapulsk, Ural	blau-schwarz	do	1	7,4	1,72	7,93	9,65	do	do	do
16fach	do	Brasilien	grün	(a+16 b)	1	7,7	2	8	10	1	7,92	10,88
do	do	Paris, Maine, Nordamerika	grün	do	1	8	2,08	7,92	10	do	do	do
do	do	Chesterfield, Massachusets	grün	do	1	8	2,32	9,08	11,4	do	do	do
do	do	Krumman, Böhmen	schwarz	do	1	8,08	2,35	8,50	10,85	do	do	do
24fach	do	Schastausk, Ural	roth	(a+24 b)	1	9,64	1,40	9,40	11,80	1	8,90	12,12
do	do	Paris, Maine	roth	do	1	9,92	3,05	9,85	12,90	do	do	do
48fach	do	Elba	roth	(a+48 b)	1	11,33	2,95	11,15	14,10	1	10,21	13,75
B - Turmalin				(b)						1	12	16

Von den von mir untersuchten fünf Turmalinen stimmen vier mit den von Rammelsberg gefundenen Sauerstoffpropor-tionen überein, wenn man bei der Berechnung, ebenso wie er Rammelsberg gethan hat, die flüchtigen Bestandtheile unbe-rücksichtigt lässt.

Ich erhielt nämlich:

	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\ddot{B}+\ddot{Si}$
Schwarzer Turmalin v. Gornaschit	1	2,95	1,47	4,04	(5,51)
Brauner Turmalin v. Mursinsk	1	2,98	1,40	4,06	(5,46)
Rother Turmalin v. Sarapulsk	1	4,44	1,08	4,87	(5,95)
Farbloser Turmalin v. Elba	1	9,23	1,64	9,99	(11,63)

Die Turmaline von Gornaschit und Mursinsk sind also offenbar $2\frac{1}{2}$fach Turmaline mit der heteromeren Formel $(a + 2\frac{1}{2} b)$. Der Turmalin von Sarapulsk ist vierfach Turmalin mit der Formel $(a + 4 b)$ und der weisse Turmalin von Elba ist 24fach Turmalin mit der Formel $(a + 24 b)$.

Dagegen stimmt die Zusammensetzung des grauen Turmalins aus der Gegend von Pyschminsk mit der Proportion

$$1 : 3{,}25 : 1{,}74 : 4{,}52\ (6{,}26)$$

nicht gut mit der berechneten Zusammensetzung der anderen Turmaline überein. Für dreifach Turmalin ist der Sauerstoff von $(\ddot{B} + \ddot{Si})$ zu hoch; für vierfach Turmalin ist der Sauerstoff von $\dddot{R}$ zu niedrig. Bemerken muss ich übrigens, dass dieser Turmalin nicht ganz frisch war.

Auch unter den von Rammelsberg untersuchten Turmalinen finden sich einige, namentlich einer von Haddam und der von Roczena, die wegen deutlich wahrnehmbarer Umwandlung, nicht mehr in die Mischungsreihe der frischen Turmaline passen.

XLV.

Ueber die Einwirkung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Druck auf kohlensaures Kali, Natron, Baryt, Kalk, Talkerde, Bleioxyd und Silberoxyd.

Von

V. A. Jacquelain.

(Annal. de Chim. et de Phys. XXXII, p. 195.)

In dem Laboratorium der Ecole centrale des Arts et Manufactures wurden seit drei Monaten zwei Salzlösungen aufbewahrt; die eine derselben enthielt kohlensaures Natron, die andere schwefelsaure Talkerde.

Die Lösungen waren von zwei Schülern zu verschiedenen Zeiten dargestellt, und die angewendeten festen Substanzen nicht gewogen worden.

Ungeachtet der Verschiedenheit in den Umständen bei der Darstellung dieser Lösungen fand es sich, dass gleiche Gewichte dieser Lösungen gleiche Menge der angewendeten Salze enthielten, denn:

30 Gr. Lösung v. kohlens. Natron =	2,316	geschmolznes kohlens. Natron
	27,684	Wasser
30 Gr. Lösung v. schwefelsaurer Talkerde =	2,316	wasserfr. schwefels. Talkerde
	27,684	Wasser.

Diese Lösungen zeigten die Eigenthümlichkeit, dass sie in jedem Verhältnisse, mit oder ohne Zusatz von Wasser gemischt werden konnten, ohne dass ein Niederschlag von kohlensaurer Talkerde entstanden wäre. Um die Ursache dieser Anomalie zu erfahren, wurde ich veranlasst, ein sorgfältiges analytisches Studium der kohlensauren Alkalien, Erden und Metalloxyde, die in der nachstehenden Abhandlung erwähnt sind, vorzunehmen.

Meine erste Idee war die, im leeren Raume das nämliche Gewicht einer jeden Salzlösung bis auf ein constantes Gewicht zu concentriren.

30,Gr. Lösung v. kohlens. Natron gaben mir { 3,2 kohlens. Natronhydrat / 26,8 Wasser

30 Gr. Lösung von schwefels. Talkerde gaben mir { 3,2 schwefelsaur. Talkerdehydrat / 26,8 Wasser.

Ich löste darauf ein jedes Salz in 26,8 Gr. Wasser, um die ursprüngliche Lösung wieder zu ergänzen, und als ich die Lösungen mischte, erhielt ich selbst nach Verlauf von 24 Stunden keinen Niederschlag. Nach einer Woche aber gab dasselbe Gemenge durchsichtige und sehr regelmässige Krystalle von kohlensaurem Talkerdehydrat.

Ein Zufall beraubte mich leider dieser Krystalle und auf der andern Seite waren meine ursprünglichen Lösungen verbraucht.

Um diese momentane Unthätigkeit zu erklären, waren zwei Hypothesen zulässig.

1) Es liess sich annehmen, dass das kohlensaure Natron und die schwefelsaure Talkerde in Folge des langen Aufbewahrens ihrer Lösungen in einen Hydratationszustand übergegangen waren, in welchem sie nicht mehr auf einander einwirken.

2) Es liess sich ferner annehmen, dass das durch Abdampfen im leeren Raume erhaltene kohlensaure Natron in Bezug auf seinen Kohlensäuregehalt eine andere Zusammensetzung besässe, als dieselbe Lösung, nachdem sie über freiem Feuer bis zur Trockne verdampft war.

Um die erste dieser Hypothesen zu bestätigen, stellte ich zwei Versuchsreihen an. In der ersten Reihe zersetzte ich Salzlösungen, von denen eine jede 2,3 Gr. oder 23 Gr. eines der beiden wasserfreien Salze und 27,7 oder 277 Gr. Wasser enthielt. In der zweiten Reihe nahm ich 42,52 Gr. schwefelsaures Talkerdehydrat, entsprechend 23 Gr. wasserfreiem Salz und 63,083 Gr. kohlensaures Natronhydrat, entsprechend 23 Gr. wasserfreiem Salz. Jedes Product wurde in der zu 300 Gr. Lösung nothwendigen Menge Wasser gelöst.

Die Reihenfolge der Glieder einer jeden Reihe war folgende:

Erste Reihe. Lösungen der wasserfreien Salze.

Nr. 1. Lösung, dargestellt bei 18° sogleich gemischt
- 2. „ „ bei 18° nach 2 Monaten gemischt
- 3. „ „ bei 80° sogleich gemischt
- 4. „ „ bei 80° nach 2 Monaten gemischt

Zweite Reihe. Lösungen der Salzhydrate.

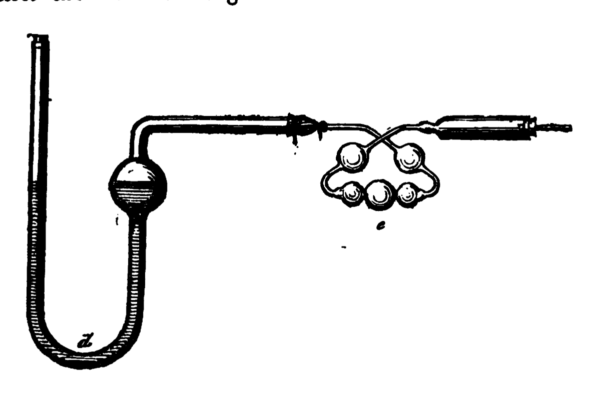
Nr. 5.	Lösung,	dargestellt	bei 18°	sogleich gemischt
- 6.	„	„	bei 18°	nach 2 Monaten gemischt
- 7.	„	„	bei 80°	sogleich gemischt
- 8.	„	„	bei 80°	nach 2 Monaten gemischt.

Bei allen diesen Gemengen fand eine augenblickliche Bildung ines weissen, sehr reichlichen Niederschlages statt; die dritten lieder einer Reihe zeigten aber das Eigenthümliche, dass der nfänglich pulverförmige Niederschlag mit jedem Tag abnahm, o dass nach zweiundsiebenzig Stunden der ganze pulverförmige iederschlag durch sternförmig gruppirte Krystallbüschel ersetzt war.

Analyse der vorstehenden Carbonate.

Alle die in der gegenwärtigen Abhandlung niedergelegten nalysen wurden vermittelst eines kleinen Apparats ausgeführt, en ich der Aufmerksamkeit der Chemiker, die genaue und zahleiche Untersuchungen über die Zusammensetzung der natürliben, löslichen und unlöslichen Carbonate, namentlich der Mergel, uszuführen haben, angelegentlich empfehle.

Das hauptsächlichste Stück besteht aus einem Uförmig geogenen Rohre, dessen kürzeres Ende eine Kugel trägt, an welher eine rechtwinklich gebogene Röhre angeblasen ist. In dem nteren Theile der Kugel und im Innern des kürzern Schenkels er Röhre sieht man einen umgekehrten Trichter, dessen Spitze nit einer kleinen Oeffnung versehen ist.



Will man eine Kohlensäurebestimmung vornehmen, so bringt man in die Röhre reine concentrirte Schwefelsäure, bis zur Hälfte der Höhe der Kugel. Das vertikale Ende wird mit einem Korke verschlossen; in das horizontale Ende bringt man einen Platinnachen, der eine bekannte Quantität des zu analysirenden Carbonates enthält. Dieser horizontale Arm wird mittelst einer Kautschukröhre mit einem Liebig'schen Kugelapparate verbunden, der wiederum auf der anderen Seite mit einer kleinen Röhre verbunden ist, welche mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen enthält. Ich ziehe es vor, beide Apparate, wie es die Figur zeigt, aus einem Stücke geblasen zu haben. Dieser kleine Apparat kann mehreremale hinter einander benutzt werden. Nachdem der Apparat aufgehängt worden ist, klopft man gelinde an den grössern Schenkel, damit das Carbonat in kleinen Portionen in die Säure fällt. Wenn man kohlensauren Kalk oder Baryt fein gepulvert anwendet, so wird die Reaction dadurch beendigt, dass man die Röhre in ein Bad mit siedendem Wasser taucht.

Der umgekehrte Trichter hat die Bestimmung, Theilchen des Carbonates aufzuhalten, die ausserdem vor ihrer Zersetzung auf den Boden der Schwefelsäure fallen würden; auf diese Weise ist ein Verlust von Kohlensäure unmöglich.

Nach beendigtem Versuch ist der Apparat mit Kohlensäure angefüllt; man entkorkt das vertikale Ende und saugt darauf Luft durch das Bimssteinrohr, bis alle Kohlensäure von dem Kaliapparat absorbirt worden ist. Der Versuch geht ohne Fehler vor sich, da die in Mitten der Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure getrocknet in das Kali geht, und ferner zuletzt die Luft, durch welche die Kohlensäure ausgetrieben wurde, sich trocknet, da sie in kleinen Blasen durch die Schwefelsäure strömt.

Zu den Vorzügen der Genauigkeit und Schnelligkeit dieses Apparates gehört noch, dass derselbe vier bis sechs Mal hinter einander benutzt werden kann, ohne dass eine Erneuerung der Schwefelsäure oder des Kalis erforderlich wäre. Das Gewicht des Kugelapparats dient also zu mehreren auf einander folgenden Versuchen.

Die bei der Analyse der Glieder beider Reihen erhaltenen Producte sind folgende:

;ewendete ubstanz.	Nr.					
	1	1,370 =	Talkerde	0,399 =	29,10	p. C.
α	2	2,000 =	Talkerde	0,584 =	29,20	„ „
	3	0,941 =	Kohlensäure	0,291 =	30,92	„ „
β	3	2,000 =	Talkerde	0,740 =	37,00	„ „
	3	0,594 =	Kohlensäure	0,185 =	31,14	„ „
α	4	2,000 =	Talkerde	0,581 =	29,05	„ „
	4	0,966 =	Kohlensäure	0,297 =	30,92	„ „
α	5	2,000 =	Talkerde	0,582 =	29,10	„ „
	5	0,846 =	Kohlensäure	0,263 =	31,08	„ „
	6	1,176 =	Talkerde	0,342 =	28,23	„ „
	6	0,936 =	Kohlensäure	0,292 =	30,86	„ „
	7	2,000 =	Talkerde	0,691 =	34,50	„ „
γ	7	2,697 =	Talkerde	0,926 =	34,33	„ „
	7	0,968 =	Kohlensäure	0,301 =	31,10	„ „
α	8	1,079 =	Talkerde	0,314 =	29,10	„ „

Die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung derselben Reihe ?, 4, 5, 6, 8 zeigt auf geeignete Weise, dass die anschei-de Unthätigkeit der ursprünglichen Lösungen weder von ihrem ır, noch von der Temperatur, bei welcher sie dargestellt und ıischt worden sind, herrührt.

Was die Abweichung der Nummern 3 und 7 betrifft, so zeigt dass ein Unterschied von 60 Centigraden in der Tempera-einen hinlänglichen Einfluss auf die Veränderung der Sättigung der Hydratation der kohlensauren Talkerde ausübt.

Wenn man endlich kohlensaure Talkerde aus Chlormagne-n und kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron darstellt, erhält man ein Product, das nach dem Auswaschen, Pressen schen Fliesspapier und Trocknen folgende Resultate liefert:

Angewendete Subst. 0,939 = 0,293 Kohlensäure = 31,20 p. C.
Angewendete Subst. 1,002 = 0,291 Talkerde = 29,04 p. C.

Stellt man alle Zusammensetzungen in Procenten zusammen, erhält man drei Talkerdecarbonate, welche durch folgende meln ausgedrückt werden:

	Versuch α	Theorie	Aequiv.
O_2	31,03	31,76	275,00
gO	29,10	29,24	253,15
HO)	39,87	38,98	337,50
	100,00	99,98	865,65

Berzelius fand bei der Analyse von kohlens. Talkerde, die sich aus kohlensäurehaltigem Wasser ausgeschieden hatte:

31,5
29,6
38,9
100,0

	Versuch	Theorie	Aequiv.
[illegible]	[illegible]	31.51	1100.00
[illegible]	[illegible]	36.25	1265.75
[illegible]	[illegible]	32.24	1125.00
	[illegible]	[illegible]	3490.00

Berzelius fand bei einem [illegible] CO_2, $KO + MgO, SO_3$ dargestellten, aber mit kohlensaurem Kali verunreinigten Präparate

30,25
36,40
33,35
100,00

	Versuch	Theorie	Aequiv.
[illegible]	[illegible]	30.76	1375.0
[illegible]	34.33	33.98	1518,9
[illegible]	[illegible]	35.26	1575,0
	[illegible]	100.00	4468,9

[illegible] es, die anscheinende Unthätigkeit der Lösungen [illegible] weder von ihrem Alter, noch von der Temperatur abhängig [illegible] können deshalb zur zweiten Hypothese übergehen.

[illegible] das [illegible] angewendete kohlensaure Natron sowohl als [illegible] als auch wasserfrei sogleich die schwefelsaure Talkerde [illegible], während das Carbonat der ursprünglichen Lösungen erst [illegible] dem [illegible], niemals aber vorher fällt, so muss man [illegible] diese beiden Carbonate eine verschiedene Zusammensetzung [illegible].

[illegible] analysirte einige unter verschiedenen Umständen dargestellte Carbonate und mehrere Sorten von reiner schwefelsaurer [illegible].

Die Details des Versuchs sind folgende:

Ich [illegible] eine gesättigte Lösung von schwefelsaurer Talkerde und eine andere von kohlensaurem Natron bei + 20° dar. Die schwefelsaure Talkerde wurde in drei Theile getheilt, das kohlensaure Natron dagegen in zwei. Die erste Portion der [illegible] wurde einer Temperatur von — 20° ausgesetzt; [illegible] dem Gefrieren wurden die am Boden des Gefässes befindlichen Krystalle auf Leinwand gebracht, und zuletzt zwischen [illegible] unter einer Presse völlig ausgepresst. Die [illegible] Portion liess man an der freien Luft krystallisiren; die [illegible] wurde in einer Retorte, die sich in siedendem Wasser [illegible], bis das Salz bei 70° sich in hinlänglicher Menge [illegible]. Diese Krystalle wurden ebenfalls zwischen [illegible] gepresst.

[illegible] beiden Portionen des kohlensauren Natrons war

die eine bei — 20°, die andere bei + 20° krystallisirt. Die Analyse dieser Substanzen gab folgende Resultate:

Wasserfreie und neutrale schwefelsaure Talkerde, durch Mischen von schwefelsaurem Talkerdehydrat mit Schwefelsäure und Glühen des Gemisches in einem Platintiegel erhalten.	1,466 = 0,492	Vollkommen reine Talkerde	= 33,56 p. C.
Vorstehende Talkerde 0,492 = 1,466	Neutrale schwefelsaure Talkerde, durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Glühen des Gemisches erhalten (0,974 SO_3)		= 66,44 p. C.

Vorstehendes wasserfreies schwefelsaures Salz

$$1{,}464 = 2{,}838\ BaO, SO_3 = 0{,}975\ SO_3 = 66{,}59.$$

Diese analytischen Versuche controliren sich gegenseitig und geben uns Resultate von vollkommener Uebereinstimmung. Ich werde mich derselben zur Bestimmung des Aequivalentes der Talkerde, und folglich auch des Magnesiums bedienen.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent der schwefelsauren Talkerde wird auf folgende Weise ausgedrückt:

		Berechnung	Versuch	Berzelius fand
SO_3	501,16	33,56	33,56	34,22
MgO	253,15	66,44	66,44	65,73
	754,31	100,00	100,00	99,95

Nimmt man für das Aequivalent der Schwefelsäure die Zahl 500 an, so ist das der Talkerde 252,55 und das des Magnesiums 152,55, anstatt 158,3 der alten Zahl.

In den nachstehenden Analysen habe ich das Aequivalent 501,16 angenommen, um meine Resultate mit denen anderer Beobachter vergleichen zu können; wir schreiben demnach 153,15, obgleich man streng genommen 152,55 annehmen müsste:

	Gr.		
bei — 20° kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 =	1,464 wasserfreies Sulfat = 48,80	
bei + 20° kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 =	1,464 wasserfreies Sulfat = 48,80	
bei + 20° kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 =	1,940 im Vacuo abgegeb. HO = 38,80	
„ „ „ „ „	5,000 =	1,940 im Vacuo abgegeb. HO = 38,80 0,620 d. Glühen abgegeb. HO = 12,40	51,20
„ „ „ „ „	5,000 =	2,440 neutr. wasserfr. Sulfat = 48,80	
bei + 70° kryst. schwefelsaure Talkerde	5,000 =	1,940 im Vacuo verlornes HO = 38,80	
„ „ „ „ „	5,000 =	2,441 neutr. wasserfr. Sulfat = 48,82	

lichsten Reagenzpapiere verändert, wasserfrei, weil es einer ziemlich langen Zeit bedarf, um die Verbindung vollständig zu lösen. Die stark getrocknete schwefelsaure Talkerde hat demnach eine Eigenschaft, die ich früher schon bei dem durch Zersetzen des salpetersauren Kalkes erhaltenen Kalke gefunden habe, welcher auch mehrere Tage mit Wasser in Berührung bleiben muss, um sich vollständig zu zertheilen.

Ich gehe jetzt zur Analyse der verschiedenen kohlensauren Natronsorten über.

Da diese Verbindungen schnell verwittern, so analysirte ich diese Körper, nachdem ich sie wiederholt stark zwischen Fliesspapier ausgepresst hatte.

Reines kohlensaures Natron von einem Droguisten bezogen; ich löste dasselbe auf, liess es bei 12° krystallisiren, presste die Krystalle aus und schmolz sie endlich.

2,348 = 0,946 Kohlensäure = 40,28 p. C.

Dasselbe Carbonat, in der Rothglühhitze in einem Strome trockner und reiner Kohlensäure geschmolzen.

1,07875 Gr. = 0,42175 Kohlensäure = 39,09 p. C.
0,879 „ = 0,344 Kohlensäure = 39,55 p. C.

Zusammensetzung:

		Theorie	Versuch	Versuch
CO_2	275	41,35	39,22	40,28
NaO	390	58,65	60,78	59,72
	665	100,00	100,00	100,00

Schlüsse.

1) Das kohlensaure Natron verliert beim Schmelzen Kohlensäure.

2) Das fortgesetzte Schmelzen in einem Strom Kohlensäuregas verursacht einen grösseren Verlust, oder bewahrt mindestens das kohlensaure Salz nicht vor einem Verluste an Kohlensäure, der ohne Zweifel durch das längere Zeit unterhaltene Schmelzen entstanden ist.

Bei —20° krystallisirtes kohlensaures Natron.

3,619 Gr.=1,016 geschmolz.Carbon.=0,413 Kohlens.=11,41 p.C.
4,000 „ =1,123 „ „ =0,413 „ =28,07 p.C.
4,000 „ =2,877 Totalm. d.Wassers = 71,92 p.C.
4,000 „ =1,125 geschmolz.Carbon. = 0,413 „ =28,12 p.C.
4,000 „ =2,875 Totalm. d.Wassers = 71,87 p.C.

Daraus folgt:

		Berechnung		Versuch	
CO_2	275,0	11,68	28,25	11,41	28,09
NaO	390,0	16,57		16,68	
15(HO)	1687,5	71,75		71,89	
	2352,5	100,00		100,00	

Bei — 20° krystall. kohlensaures Natron, darauf bei 100° getrocknet.

1,421 = 0,522 geschmolzenes Carbonat 36,73
1,421 = 0,897 verlornes Wasser 63,12

Bei + 20° krystallisirtes Carbonat.

4,000 = 1,475 geschmolzenes Carbonat 36,87
2,715 = 1,016 geschmolzenes Carbonat = 0,413 CO_2 = 14,91
4,000 = 2,525 Wasser (Gesammtmenge) 63,12
3,000 = 1,875 im Vacuo abgegeb. Wasser 62,50 } = 63,66
3,000 = 0,035 durch Glühen verlornes Wasser 1,16 }
3,000 = 1,090 geschmolzenes Carbonat 36,33

Anderes bei + 20° krystallisirtes Carbonat.

2,020 = 0,745 kohlensaures Carbonat 36.88
2,020 = 1,275 Gesammtmenge des Wassers 63,11

Berücksichtigt man die Quantität des wasserfreien kohlensauren Natrons und seine in dieser Reihe festgestellte procentische Zusammensetzung, so erhält man:

		Berechnung		Versuch	
CO_2	275	15,40	37,24	14,91	36,70
NaO	390	21,84		21,79	
10(HO)	1125	62,76		63,28	
	1785	100,00		100,00	

Schlüsse.

1) Das bei — 20° krystallisirte kohlensaure Natron enthält mehr Wasser als das bei + 20° krystallisirte.

2) Wenn das erste im leeren Raume getrocknet wird, so verwandelt es sich in Carbonat von derselben Zusammensetzung wie das, was bei + 20° krystallisirte.

3) In allen bis jetzt analysirten Carbonaten ist die Quantität der erhaltenen Kohlensäure immer geringer als sie es nach der Berechnung sein sollte.

In eine Lösung von reinem kohlensauren Natron wurde
n Strom Kohlensäuregas in einer solchen Quantität geleitet,
ss eine kleine Menge Bicarbonat erzeugt werden musste.
ırch einmaliges Umkrystallisiren wurde das Bicarbonat entfernt;
ırch ein zweites Umkrystallisiren erhält man das neutrale Car-
ınat; durch ein drittes, das bei 30—40° vorgenommen wurde,
hält man neutrales Carbonat, das analysirt wurde.

Neutrales Carbonat.

59 Gr. = 1,43 trocknes Carbonat = Wasser 2,16 = 60,16 p. C.

ıderes von einem Droguisten bezogenes Carbonat, wie das vorstehende gereinigt.

2615 =	trocknes Carb. 1,2485 =	Wasserverlust	2,013 =	61,82 %
)63 =	0,173 =	Kohlensäure		16,27 „
539 =	1,416 =	geschm. Carbonat		38,91 „
348 =	0,914 =	geschm. Carbonat = 0,372 CO_2		15,84 „

Daraus folgt:

		Theorie	Versuch
CO_2	390,0	23,24	23,07
NaO	275,0	16,39	16,27
9HO	1012,5	60,37	60,66
	1677,5	100,00	100,00

Da bisher alle Proben von kohlensaurem Natron beständig
e schwefelsaure Talkerde gefällt hatten, so wurde ich natürlicher-
eise veranlasst, die Bicarbonate des Kalis und des Natrons zu
tersuchen. Diese Bicarbonate wurden durch Auflösen des zwei-
ch kohlensauren Natrons oder 'Kalis in Wasser, Concentriren
r Lösung durch Sieden, um zuerst durch Krystallisation ein-
ch kohlensaures Salz zu haben, Wiederauflösen dieses Salzes
d Leiten von Kohlensäure in diese Lösung dargestellt. Das
erhaltene Salz wurde mit einer kleinen Quantität Wasser von
gewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier ge-
ıcknet.

Was die Einwirkung dieser Bicarbonate auf die schwefel-
ıre Talkerde anbelangt, so brauche ich nur zu erwähnen,
ss, wie es längst bekannt ist, diese Bicarbonate die Talkerde-
ze nicht fällen. Ich hebe daher die kohlensaure Talkerde,
: ich umsonst darzustellen versuchte, für einer andern Zeit auf.

Bicarbonat. Dritte Krystallisation.

0,7945 Gr. = 0,394 Kohlensäure 49,81 p. C.

Zweite Krystallisation.

0,9840 Gr. = 0,5075 Kohlensäure 51,57 „

I. Bicarbonat. Erste Krystallisation.

1,650 Gr. = 0,854 Kohlensäure 51,75 „
2,336 Gr. = 1,468 geschm. Carb. = 0,597 Kohlens. 25,55 „

Erste Krystallisation (im Vacuo getrocknet).

2,237 Gr. = 1,481 geschmolzenes Carbonat 63,38 „

II. Erste Krystallisation (im Vacuo getrocknet).

2,537 Gr. = 0,836 Wasser und Kohlensäure 36,62 „
1,995 Gr. = 0,224 Aufgefangenes Wasser 11,22 „
1,995 Gr. = 0,632 Kohlensäure durch Differenz 25,40 „

Zusammenstellung der Zusammensetzung der sub I. u. II. analysirten Bicarbonate:

		Theorie	Vers. I.	Vers. II.
$2(CO_2)$	550,0	52,25	51,75	50,80
NaO	390,0	37,05	37,28	37,98
HO	112,5	10,68	10,97	11,22
	1052,5	99,98	100,00	100,00

Zweifach kohlensaures Kali.

Getrocknetes und nur ausgepresstes Bicarbonat.

1,301 Gr. = 0,513 Gesammtmenge der Kohlensäure 42,12 p. C.

Einmal gewaschnes, ausgepresstes und getrocknetes Bicarbonat.

1,223 Gr. = 0,548 Gesammtmenge der Kohlensäure 42,35 „

Dreimal gewaschenes, ausgepresstes und getrocknetes Bicarbonat.

1,183 Gr. = 0,511 Gesammtmenge der Kohlensäure 43,16 „
2,305 Gr. = 1,589 geschmolzenes Carbonat 68,93 „
2,305 Gr. = 2,015 neutr. schwefelsaures Kali 47,24 KO
1,178 Gr. = 0,255 ein Theil der Kohlensäure 21,64 „
1,178 Gr. = 0,112 Wasser 9,51 „

Daraus entstehen die nachfolgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch	Berzelius fand
$2(CO_2)$	550,0	43,91	43,16	44
KO	590,0	47,10	47,24	47
HO	112,5	8,98	9,50	9
	1252,5	99,99	99,90	100

...bemerke noch, dass das zweifach kohlensaure Kali, in ...ohre von 4 Millimeter Durchmesser in einem Oelbade ...ei 190° sich zu zersetzen beginnt und die Hälfte seines ...und seiner Kohlensäure abgiebt. Sobald die Entwicke... ...ser Körper aufgehört hat, erhöht man die Temperatur ... 200°; in einigen Minuten ist die Reaction beendigt. ...lethode ist eben so vollkommen als das Glühen.

Schlüsse.

...le in dem Vorstehenden analysirten Carbonate enthalten ...ı geringe Menge Kohlensäure; eben so wie die einfach ...sauren Salze geben die Bicarbonate im geschmolzenen ...de ein Salz, das zu viel Natron oder Soda enthält.

...n der analytischen Chemie muss man sich deshalb hüten, ...equivalent einer Base aus der Zusammensetzung seines ...nates berechnen zu wollen.

...Die Schwierigkeit liegt, wie man sieht, in der Darstellung ...hinreichend gesättigten Carbonate und Bicarbonate, welche ...arstellung der durch doppelte Zersetzung erhaltenen unlös... ...ı Carbonate dienen sollen.

...stellung von reinem einfach und zweifach kohlensaurem Kali und Natron.

Das zweifach kohlensaure Kali oder Natron enthält, wenn ...durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein kohlensaures Alkali... ...erhalten worden ist, stets eine kleine Menge des letzteren. ...ist daher rathsam, das Salz in der Kälte zu lösen, die Lö...ng bei + 15° mit Kohlensäure zu übersättigen, und die Lösung ...ein Frostgemisch zu bringen. Nach dem Gefrieren bringt ...an die Masse auf feine Leinwand; das gefrorne Wasser schmilzt ...nd läuft durch die Leinwand, während das Bicarbonat, des...en Temperatur durch das Schmelzen des Eises nicht über ...0 steigt, auf der Leinwand zurückbleibt.

Man presst dann so schnell als möglich das Product aus, ...rocknet es zwischen Fliesspapier, und analysirt es sogleich.

... Für die neutralen Carbonate derselben Basen verfährt man ...uf ähnliche Weise.

... Alle meine Analysen der kohlensauren Salze bestätigen, dass ...as kohlensaure Natron zum Theil durch Wasserdämpfe bei er-

höhter Temperatur zersetzt werden kann; ich untersuchte in Folge dieser Zersetzung, ob die Carbonate der Erden und Metallsalze in der Kälte oder in der Wärme durch Wasserdämpfe nicht eine ähnliche Zersetzung erleiden.

Einwirkung des Wasserdampfes auf die Carbonate.

1) Kohlensaures Natron, das sich in einer Porcellanröhre in einem Platinnachen befindet, zersetzt sich bei der zu seiner Schmelzung erforderlichen Temperatur (durch Wasserdampf, der bis auf 90° erhitzt und durch einen Luftstrom fortgetrieben wird).

Bringt man an dem Ende des Porcellanrohres einen Apparat an, den ich später unter dem Namen *Waschröhre* beschreiben will, in dem sich eine vollkommen klare ammoniakalische Lösung von Chlorbaryum befindet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Es versteht sich von selbst, dass sich zwischen der Porcellanröhre und der Waschröhre ein Uförmiges gebogenes Rohr befindet.

2) Kohlensaures Natron, das nach dem vorläufigen Trocknen bei 100° geschmolzen worden war, wurde in Wasser gelöst; die Lösung wurde eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten; sie verlor beständig Kohlensäure, die unter den angegebenen Vorsichtsmaasregeln aufgefangen wurde.

3) Reines, gepulvertes, zwischen Fliesspapier getrocknetes kohlensaures Natron wurde in zwei tubulirte Retorten gebracht, so dass der Hals der Retorte oben nicht verunreinigt wurde. Nachdem der Tubulus der Retorte mit einem Korke verschlossen worden war, wurde der Hals der Retorte in eine mit Barytwasser angefüllte Röhre gebracht, so dass der Hals ungefähr drei Centimeter in das Barytwasser tauchte. Der eine dieser Apparate wurde in ein Bad mit siedendem Wasser, der andere unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht; es zeigte sich bei beiden Versuchen ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

4) Da selbst die stärksten Basen auf diese Weise ihre Kohlensäure abgeben, so liess sich voraussetzen, dass die unlöslichen kohlensauren Salze von der Regel keine Ausnahme machen würden.

Und in der That die kohlensauren Salze des Baryts, Kalkes, der Talkerde, des Bleioxydes und des Silberoxydes, die mit grosser Sorgfalt als Hydrate dargestellt und entweder der directen Einwirkung des bis auf 100, oder bis auf 90° erhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, oder in den leeren Raum gebracht, oder bei 25° durch einen Strom feuchter, von Kohlensäure freier Luft behandelt worden waren, gaben alle Kohlensäure aus und erzeugten kohlensauren Baryt in beträchtlicher Menge.

Schlüsse.

Die kohlensauren Alkalien werden in der Rothglühhitze zum Theil durch einen Strom von Wasserdampf zersetzt; die Carbonate der Erden und Metalloxyde geben auch Kohlensäure bei 100 und 25° bei gewöhnlichem Drucke oder im Vacuum, unter dem Einflusse eines Stromes von Wasserdampf oder von feuchter Luft von sich. Aehnliche Erscheinungen sind auch von Rose beobachtet worden.

Schlussfolgerungen für die Anwendung des Mergels in der Agricultur.

Anstatt nun unsere Beobachtungen auf die Zersetsung der kohlensauren Alkalien, Erden und Metalloxyde zu beschränken, anstatt diese Thatsachen als ein anscheinende Schwierigkeit der Darstellung der vollkommen mit Kohlensäure gesättigten Carbonate zu betrachten, wollen wir jetzt untersuchen, was auf der Oberfläche der Erde vor sich geht und ob diese Eigenschaft der Carbonate uns nicht als ein zur Entwickelung der Pflanzen nothwendiges Factum erscheinen dürfte.

Da der künstliche kohlensaure Kalk dem des sogenannten kreidigen Bodens, und des kalkhaltigen Thones oder des Mergels analog ist, so entfernt man sich sicher nicht von der Wahrheit, wenn man annimmt, dass die Mergel, die so wohlthätig auf den Ackerbau einwirken, unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen, bei Gegenwart der atmosphärischen Luft sich wie bei den vorher erwähnten Versuchen zuerst erhitzen, dann eine gewisse Menge Wasser, und endlich Kohlensäure abgeben, welche durch den Wasserdampf mit fortgerissen wird.

Wir haben in dieser Zersetzung eine neue und reichliche Quelle von Kohlensäure, deren Kohlenstoff die Pflanzen auf-

nehmen können. Dieser fortwährende Verlust von Kohlensäure aus der Kreide muss mit der Temperatur und folglich auch mit dem hygrometrischen Zustande der Luft zunehmen, besonders wenn der Atmosphärendruck sich vermindert. Diese Erscheinung ist unter den Tropen deutlicher zu bemerken, als in den gemässigten Klimaten; sie muss auf markirtere Weise zu einer Zeit hervortreten, in welcher die Oberfläche unseres Planeten die höchste Temperatur hat; sie muss am intensivsten in den tieferen Schichten unseres Erdkörpers sein, wenn diese Schichten als Wasserdampf einen Theil des in ihnen enthaltenen Wassers abgeben; die Kohlensäureströme der Vulkane und selbst die gewisser Keller zu Paris, wenn dieselben längere Zeit verschlossen geblieben waren, müssen auf diese Ursache zurückgeführt werden.

Bei der Temperatur des Gefrierpunktes und in Folge dessen im Winter, müssen die verschiedenen, in der warmen Jahreszeit etwas basisch gewordenen Carbonate aus der Luft und aus dem atmosphärischen Wasser Kohlensäure wieder aufnehmen; sie werden auf diese Weise gewissermaassen die Vorrathskammern eines Körpers, der seinen gasförmigen Zustand bei Gegenwart von Wasserdampf, der durch die Sonnenstrahlen erwärmt worden ist, wieder annimmt.

Es versteht sich von selbst, dass dieses Alterniren in seiner Dauer durch die Menge des kohlensauren Salzes bedingt ist, welches die Ernten in dem Boden zurücklassen.

Ich verlasse diesen Gegenstand und bemerke schlüsslich, dass die theoretischen Interpretationen der in der vorstehenden Abhandlung studirten Phänomene, und folglich die ihrer Anwendung in der Natur vollkommen mit den hauptsächlichsten Schlüssen übereinstimmen, zu welchen Theodor von Saussure in seiner Arbeit über die Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft gelangt ist.

So sind also die Respiration der Thiere, die im Wasser und auf dem Lande leben, die Verbrennung organischer zur Beleuchtung und zur Heitzung bestimmter Substanzen, die vulkanischen Eruptionen, die langsamen Verbrennungen aller leblosen vegetabilischen und animalischen Substanzen, die einer freiwilligen Zersetzung unter der Mitwirkung der Wärme, der Luft und der

uchtigkeit ausgesetzt sind, die nächtliche Exhalation der Vegetaien, die Fortpflanzung der unzähligen grünen und rothen Körperen, welche in süssen und stehenden Gewässern und im Meerwasser getiren, reichliche Quellen von Kohlensäure, zu deren wohlthätigem nflusse auf die Vegetation noch die langsame Zersetzung der 'eide und des Mergels unter der Mitwirkung des durch die onnenstrahlen concentrirten Wasserdampfes zu rechnen ist.

Der Mergel würde demnach zu gleicher Zeit wirken als rbesserungsmittel, weil er die Eigenschaften des Bodens verdert, ihn weniger compact und poröser macht, und als wesentches Princip der Ernten durch die stickstoffhaltigen Substanzen, m Kalk und die Kohlensäure, die er zu liefern im Stande ist.

Schlüsse.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich mich bemüht zu igen:

1) Eine analytische Methode für die Carbonate;

2) die Zusammensetzung zweier neuer Talkerdecarbonate: $4(CO_2), 5(MgO), 10HO$ und $5(CO_2), 6(MgO), 14HO$;

3) die Bestimmung des Aequivalents der Talkerde 252,55;

4) die Zusammensetzung dreier neuer Talkerdesulfate.

$$4(SO_3, MgO), 7HO$$
$$4(SO_3, MgO), 9HO$$
$$2(SO_3, MgO), 5HO$$

5) die Zusammensetzung zweier Natroncarbonate: $CO_2, NaO, 9HO$; $CO_2, NaO, 10HO$; $CO_2, NaO, 15HO$;

6) die Darstellung des möglichst gesättigten einfach und eifach kohlensauren Kalis und Natrons.

7) Ich habe ferner gezeigt: 1) dass das geschmolzene hlensaure Natron Kohlensäure, selbst bei Gegenwart eines omes von trockner und reiner Kohlensäure verliert; 2) dass Carbonate der Alkalien, Erden und Metalloxyde, theilweise rch den Wasserdampf und zwar die ersten bei der Rothglühze, alle aber bei 100°, bei 25° und bei 12° bei gewöhnlichem ucke und im Vacuo zersetzt werden;

8) ich habe endlich Schlüsse gezogen auf die Anwendung s Mergels in der Agricultur.

XLVI.

Analysen einiger schwedischen Mineralien.

Von

Bahr.

(Oefvers. af Akad. Förhandl. 1850. Nr. 9. p. 240.)

1. Wasserhaltiges Drittel kieselsaures Manganoxyd, $2\dddot{\text{Mn}}\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}}$, aus Klapperud.

In seinen äussern Merkmalen stimmt dieses Mineral eben so wie in seinem Verhalten vor dem Löthrohre mit Klaproth's schwarzem Mangankiesel *) so überein, dass wahrscheinlich beide immer verwechselt sind. Sie sind aber ganz und gar ungleiche Mineralspecies, denn das eine ist Drittel kieselsaures Manganoxydul, das andere Drittel kieselsaures Manganoxyd.

Bei der Analyse eines Minerals, welches ich als Klaproth's schwarzen Mangankiesel erhielt, bekam ich ganz andere Resultate, als ich erwartete. Hr. Mosander hat mir eine Probe des unter jenem Namen im Reichsmuseum befindlichen Minerals mitgetheilt und auch von Hrn. Svanberg und Wallmark erhielt ich aus ihren Sammlungen was da für Klaproth's Manganoxydulsilicat gilt. Die Analysen der Stücke aus dem Reichsmuseum und des Hrn. Svanberg gaben so übereinstimmende Resultate mit einer mir gehörigen früher untersuchten Stufe, wie man es nur bei einem nicht krystallisirten Mineral erwarten kann. Auch das spec. Gew. war bei allen ungefähr dasselbe, nämlich:

das des Reichsmuseums	2,8842	bei + 15° C.
„ „ Svanberg's	2,739	
„ „ Wallmark's	2,7944	
„ mir gehörigen	2,979	

Das Mineral zersetzt sich leicht durch Salzsäure unter reichlicher Chlorentwickelung, und lässt, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, kein Kohlensäuregas entweichen.

Von nachstehenden Analysen ist Nr. 1 die des Minerals aus

*) Die Zusammensetzung des von Klaproth (Beitr. IV, 137) analysirten Minerals hat schon Berzelius zu $\dot{\text{Mn}}_3\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}}$ berechnet. Vergl. Rammelsberg Handwörterbuch, I, p. 342.

n Reichsmuseum, Nr. 2 die des von Hrn. Svanberg, Nr 3. des mir gehörigen.

	1.	Sauerstoff		2.	Sauerst.		3.	Sauerst.	
	36,197	18,79		36,112	18,751		34,724	18,036	
	47,908	14,54		42,004	12,746		42,640	12,792	
	0,700	0,21	15,28	11,310	3,393	16,561	10,453	3,135	16,436
	1,111	0,53		0,903	6,422		1,089	0,509	
	0,607	0,17		0,702	0,200		0,558	0,159	
	4,432	1,71		0,574	0,222		0,357	0,139	
	9,428	8,38		9,428*)	8,38		9,758	8,673	
	100,383			101,033			99,979		

Zieht man die für die $\dot{\text{Ca}}$ und $\dot{\text{Mg}}$ als basische Salze erforrliche Menge Kieselsäure ab, so ist das Sauerstoffverhältniss r $\dddot{\text{Si}}$ zu den dreiatomigen Basen in allen drei Analysen = : 2 : 1 = 6 : 6 : 3, somit die Formel: $2\ddot{\text{M}}\text{n}\dddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}}$.

2. *Wasserhaltiges drittel- mit wasserhaltigem neuntelkieselsauren Manganoxyd* (von demselben Fundort).

Eingemischt in dem vorigen und ähnlich in seinen äussern genschaften findet sich ein anderes Mineral, welches andere emische Eigenschaften und ein anderes Verhalten vor dem throhre zeigt. Es hat auch eine reine schwarze Farbe, wähld das erste dunkel bleigrau ist, hat geringere Härte, schwächern ttglanz und fast erdigen Bruch. Sein spec. Gew. ist = 3,207.

Es giebt im Kolben alkalisch reagirendes Wasser von brenzhem Geruch, schmilzt nicht auf der Kohle vor dem Löthrohre d scheint erst nach langem Blasen sich an den Kanten abrunn zu wollen. Mit Soda erhält man keine Schlacken, mit Flüssen igt sich Manganreaction. Mit Salzsäure entwickelt das Pulver ichlich Chlor, mit verdünnter Salpetersäure schwache Spuren n Kohlensäure. Die Analyse gab:

		Sauerstoff		Sauerst.-Verhältniss
$\dddot{\text{Si}}$	23,687	12,299		1,46
$\ddot{\text{M}}$n	56,209	17,043		
$\ddot{\text{F}}$e	9,138	2,741	20,071	2,38
$\ddot{\text{Al}}$	0,615	0,287		
$\dot{\text{Ca}}$	0,504			
$\dot{\text{Mg}}$	0,394			
$\dot{\text{H}}$	9,506	6,449		1

*) Aus Nr. 1. interpolirt.

Da mit dem Wasser etwas Kohlensäure und Ammoniak e[illegible] wich, so war dessen Menge etwas geringer und das Sauerst[illegible] verhältniss wird alsdann $1,5 : 2,5 : 1 = 9 : 15 : 6 = \dddot{R}_5 \dddot{Si}_3 + 6$[illegible] Wahrscheinlich ist jedoch, dass dieses Mineral aus dem vorige[illegible] mit dem von Berzelius analysirten wasserfreien Manganoxyd[illegible] silicat von St. Marcel besteht, und dann ist die Formel

$$(2\dddot{M}n\dddot{Si} + 3\dot{H}) + (\dddot{R}_3\dddot{Si} + 3\dot{H}).$$

3. *Wasserhaltiges einfach-basisch kieselsaures Manganoxydul mit Eisenoxydhydrat* (von demselben Fundorte).

Rothbraun, derb, ohne Zeichen von Blätterdurchgängen, muscheliger Bruch, schwacher Fettglanz, Härte zwischen Fluss- und Feldspath; das Pulver ist rothbraun, aber lichter als das Mineral in Stücken, giebt befeuchtet den Thongeruch.

Es decrepitirt im Kolben, schwärzt sich und giebt ammoniakhaltiges Wasser, schmilzt nicht für sich auf Kohle vor dem Löthrohr, aber mit Soda zu einer schwarzen Schlackenkugel. Mit Flüssen zeigt sich Eisen- und Manganreaction, in Phosphorsalz Kieselskelett, nach der Reduction im Mörser Eisenflittern. Es verglimmt beim Glühen im Tiegel etwas schwächer als Chromoxyd, entwickelt mit Salzsäure eine Spur Chlor, verliert dadurch Eisen, wird aber so nicht völlig zersetzt.

Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.		Verhältniss.	
$\dddot{Si}$	33,805	17,552		6,3	18
$\dot{M}n$	46,177	10,384			
$\dot{C}a$	0,725	0,205	11,138	4,0	12
$\dot{M}g$	1,419	0,549			
$\dddot{F}e$	7,529	2,258	2,741	1,0	3
$\dddot{Al}$	1,034	0,483			
$\dot{H}$	9,575	8,513		3,1	9
	100,264.				

Nach den Sauerstoffverhältnissen $18 : 12 : 3 : 9$ würde sich die wenig wahrscheinliche Formel $4\dot{R}_3\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}_2 + 9\dot{H}$ herausstellen. Erwägt man das Verhalten des Minerals gegen Salzsäure und vor dem Löthrohr, so scheint es vielmehr ein basisches Manganoxydulsilicat mit Eisenoxydhydrat zu sein nach der Formel

$$(6\dot{M}n_2\dddot{Si} + \dot{H}) + \dddot{F}e\dot{H}_3.$$

Zweidrittel kieselsaure Kalk-Talkerde mit wasserhaltigem Drittelsilicat von Thonerde und Eisenoxyd (von demselben Fundorte).

Lichtgelb, derb, ohne scheinbare Blätterdurchgänge, überall n feinen Quarzadern und mikroskopischen Körnern durchgen. Feinsplittriger Bruch, Härte wie die des vorhergehenden, ttglanz nahe Glasglanz, Farbe des Pulvers gleich der des Mirals in Stücken. Spec. Gew. = 3,320 bei + 15° C.

Es schwärzt sich im Kolben und giebt Wasser, schmilzt Kohle unter blumenkohlähnlichem Aufschwellen zu einer ıwarzen Glaskugel und leuchtet dabei ziemlich stark. In icken löst es sich schwer, gepulvert leicht in Flüssen; in osphorsalz Kieselskelett. Die Glasperle ist stark durch Man-n gefärbt. Die Boraxperle lässt sich nicht trübe flattern. rch Salzsäure wird es nicht, durch kochende concentrirte hwefelsäure nur unvollkommen zersetzt, der Rückstand ist rniges Kieselpulver. Mit kochendem kohlensaurem Natron legt es sich theilweis und wird braun, aber das Alkali hat um eine merkbare Spur Kieselsäure gelöst. Nach der Bendlung mit Alkali zieht verdünnte Salzsäure eine beträchtliche nge Mangan und Kalk, aber nur eine Spur Eisenoxyd aus, s Ungelöste wird lichter gefärbt.

Die Analyse gab

		Sauerstoff.		Verhältniss.
$\dddot{Si}$	43,302	22,483		4,94
$\dddot{Al}$	6,800	3,178	4,549	1
$\dddot{Fe}$	14,570	1,371		
$\dot{Mn}$	9,884	2,222	11,452	2,51
$\dot{Ca}$	15,959	4,538		
$\dot{Mg}$	11,898	4,609		
$\dot{Co}$	0,390	0,083		
$\dot{H}$	6,127	5,447		1,19
	98,930.			

Nach diesen Zahlen würde sich das Sauerstoffverhältniss : 3 : 6 : 3 herausstellen mit einem Ueberschuss von Sauerstoff den einatomigen Basen, also die Formel $2\dot{R}\dddot{Si}_2 + \dddot{R}\dddot{Si} + 3\dot{H}$. ese ist aber nicht zulässig wegen des zweiten Gliedes, da m doch vermuthen müsste, dass nach der Behandlung mit kali die Salzsäure Thonerde und Eisenoxyd auflösen würde,

was nicht geschieht. Der Verlust in der Analyse (welche wegen Mangels an Stoff nicht wiederholt werden konnte) lässt vielmehr die Anwesenheit von Alkali im Mineral vermuthen, und dass ein Theil Eisen als $\dot{F}e$ vorhanden sei. Dann wird das Sauerstoffverhältniss 5 : 1 : 3 : 1 = 15 : 3 : 9 : 3, und die Formel

$$(3\dot{R}_3\dddot{S}i + \dot{H}) + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i_2.$$

5. *Braunstein* vom Skidberg. (Ein Psilomelan.)

Schwarz bleigrau, derb, ohne andere Zeichen von Krystallisation, als kleine Warzen ohne strahliges Gefüge innerlich, erdig, etwas glänzender Bruch. Wird schwer vom Feldspath geritzt. Pulver schwarz. Spec. Gew. = 4,254 bei + 15° C. Zersetzt sich mit Salzsäure. Die Analyse gab:

$\dddot{S}i$	0,916
$\dddot{\bar{F}}e$	2,697
$\dddot{\bar{A}}l$	0,748
$\dot{M}n$ $\dddot{\bar{M}}n$	66,163
$\dot{B}a$	15,341
$\dot{C}o$	0,025
$\dot{C}a$	0,587
$\dot{M}g$	0,280
$\dot{K}$	0,283
Glühverlust	12,072
	99,112

Das Mineral ist demnach ein Psilomelan.

6. *Granat* in einem Stilbitstuff von Gustafsberg.

Spec. Gew. = 3,6. Die Analyse gab

		Sauerstoff.		Verhältniss.	
$\dddot{S}i$	37,801	19,628		2,02	6
$\dddot{\bar{A}}l$	11,178	5,225	9,923	1	3
$\dddot{\bar{F}}e$	15,662	4,698			
$\dot{F}e$	4,968	1,004	9,737	1,02	3
$\dot{C}a$	30,278	8,610			
$\dot{M}n$	0,128	0,023			
$\dot{M}g$	Spur.				

Die Granatformel $\dot{R}_3\dddot{S}i + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}i$ entspricht dieser Zusammensetzung.

7. *Speckstein* von Stafs Grube im Kirchspiel Floda in Södermannland.

Grau, derb, ohne Zeichen von Krystallisation. Lässt sich wie Meerschaum mit dem Messer schneiden, fühlt sich aber etwas härter an. Kommt in eingesprengten Körnern oder kleinern Massen im Eisenerz vor. Spec. Gew. 2,5492 bei + 23° C.

Decrepitirt im Kolben und giebt etwas brenzliches und alkalisches Wasser. Stark erhitzt leuchtet er ein wenig, brennt sich weiss auf Kohle, schmilzt langsam mit etwas Soda zu einer Kugel, die warm grünlich, nach dem Abkühlen braun ist. Manganreaction auf Platinblech. Keine Metallflittern im Mörser nach der Reduction. Farbloses Glas mit Flüssen. Kieselskelett im Phosphorsalz, opalisirende Perle nach dem Erkalten.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
$\dddot{Si}$	61,733	32,054	32,446
$\dddot{Al}$	0,840	0,392	
$\dot{Mg}$	30,653	11,664	12,620
$\dot{Fe}$	2,935	0,652	
$\dot{Mn}$	1,403	0,294	
Wasser	2,184		
	99,748.		

Ein Theil Magnesia mag als Hydrat oder basisches Hydrosilicat vorhanden sein. Zieht man das hierzu Erforderliche ab, so bleibt das Sauerstoffverhältniss 3 : 1 und die Formel ist $\dot{Mg}\dddot{Si}$.

XLVII.

Ueber die Gewinnung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. XXXII. p. 821.)

Der früheren Abhandlung sind noch einige neue Resultate beizufügen. Wie ich angegeben habe *), wird das Barythydrat,

*) d. Journ. LII, p. 480.

ungeachtet der grossen Verwandtschaft, durch welche die Elemente zusammengehalten werden, in der Rothglühhitze durch einen Strom trockener Luft vollständig zersetzt. Das Wasser wird ausgetrieben und anstatt des Hydrates findet man Baryt oder Baryumsuperoxyd, je nach dem Grade der angewendeten Hitze. Erinnert man sich der seit langer Zeit bekannten Thatsache, dass siedendes Wasser Baryumsuperoxyd schnell in Hydrat unter Entwickelung von Sauerstoffgas umwandelt, so muss man annehmen, dass der Sauerstoff der Luft bei so niedriger Temperatur gewonnen werden könne, dass abgesehen von dem Vortheil, der durch die Ersparniss an Brennmaterial erwächst, die zerstörende Einwirkung des Baryts auf irdene Gefässe und die Verminderung, welche man in der Neigung dieses Alkali, sich zu oxydiren, findet, nicht mehr zu fürchten ist. Die Zersetzung des Hydrats und die Oxydation des Baryts findet in der That in der Rothbraunglut statt, und die Sauerstoffentwickelung lässt sich unterhalb dieser Temperatur ausführen, da sie bei Gegenwart von Wasserdampf bei 100° vor sich geht.

Obgleich die Idee, nach und nach Luft auf das Hydrat und Wasser auf das Superoxyd einwirken zu lassen, sich auf bestimmte Resultate stützt, die zu wiederholten Malen im Laufe meiner Versuche erhalten worden waren, war ich schon im Begriff, die Versuche aufzugeben, da ich in Folge der ausserordentlichen Schmelzbarkeit des Hydrates schon bei meinen ersten Versuchen auf grosse Schwierigkeiten stiess. Da das Hydrat in der Rothglühhitze flüssig wird, so war ich genöthigt, es in einen langen Silbernachen zu bringen, der den erhitzten Theil der Porcellanröhre einnahm; bald aber setzte eine Schicht Superoxyd, die sich auf der Oberfläche des Hydrats gebildet hatte, der Einwirkung der Luft ein Hinderniss entgegen, so dass, wenn man 100 Gr. anwendete, die Oxydation nur ausserordentlich langsam vor sich ging.

Diesem Uebelstande hilft man ab, indem man Barythydrat mit Kalkhydrat oder Magnesia mischt. Dieses Mischen hat den doppelten Zweck, einmal das Schmelzen zu verhindern, das andere Mal durch seine Zertheilung der Einwirkung der Luft eine grosse Oberfläche darzubieten.

Dieses Gemenge wird in das Porcellanrohr gebracht und auf beiden Seiten mittelst eines Asbestpfropfens festgehalten. Die

Oxydation wird darauf durch einen schnellströmenden Luftstrom bewirkt, denn man sieht leicht ein, dass das Barythydrat um so schneller zersetzt wird, je schneller die Luft einströmt. Wenn man die Superoxydation für beendigt hält, so vereinigt man die Röhre mit einem Gasometer und bringt vermittelst eines kleinen Siedekessels einen Strom Wasserdampf in die Röhre, sogleich erzeugt sich das Hydrat von Neuem und der Sauerstoff entweicht. Das Barythydrat wird darauf von Neuem oxydirt und darauf durch Wasser zersetzt.

Es ist diess ein neues Beispiel von dem Einflusse der Massen auf die chemische Verwandtschaft. In dem einen Falle also entzieht eine grosse Menge Luft durch den darin enthaltenen Sauerstoff, dem Barythydrat das Wasser, und bildet Baryumsuperoxyd, in dem anderen Falle treibt ein Strom Wasserdampf bei derselben Temperatur aus dem Superoxyd Sauerstoff aus und bildet Barythydrat.

XLVIII.

Ueber die Gegenwart des Arseniks und des Antimons in den dem Mineralreiche entnommenen Brennmaterialien, in verschiedenen Gesteinen und in dem Meerwasser.

Von

A. Daubrée.

(Compt. rend. XXXII, p. 827.)

Als ich die fossilen Thierüberreste aus dem Kohlenkalkstein von Villé untersuchte, fand ich in dem erwähnten Gestein eine grosse Menge kleiner krystallinischer Körner von grauem Metallglanz, die nichts anderes als *Arsenikeisen* waren.

Dieses Eingesprengtsein von Arsenik in dem Kalkstein veranlasste mich diese Substanz in der Steinkohlenschicht aufzusuchen, die 12 Meter tiefer zu Tage gefördert wird. Die beiden Hauptvarietäten dieser Steinkohle enthalten in der That Arsenik in den Verhältnissen von 0,169 und 0,415 Gr. auf das Kilo-

gramm. Diese Steinkohle enthält ausserdem Antimon und Spuren von Kupfer.

Durch dieses Resultat wurde ich bewogen, auch andere mineralische Brennstoffe auf Arsenik zu prüfen. In den Steinkalk von Saarbrück und in der Braunkohle von Bouxwiller und von Lobsann fand ich Arsenik in bestimmbarer Menge. Die in diesen Stoffen gefundenen Quantitäten Arsenik waren respective 0,03 Gr. und 0,037 Gr. und 2,09 Gr. in dem Kilogramm.

Dieser bedeutende Arsenikgehalt in den Braunkohlen von Lobsann hängt mit dem Umstande zusammen, dass die Tertiärformation, zu welcher diese Braunkohle gehört, einen eisenführenden Gang enthält, der so reich an Arsenik ist, dass das Eisen nicht ausgebeutet werden kann.

Eine Steinkohle von Newcastle von besonderer Reinheit, gab nur Spuren von Arsenik mit nicht unbedeutenden Mengen von Antimon. Kurz alle geprüften Brennmaterialien enthielten Arsenik und Antimon.

Um die Gegenwart des Arseniks und des Antimons nachzuweisen, wurden die Brennstoffe mit der vier bis fünffachen Menge Salpetersäure behandelt; die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit reiner concentrirter Schwefelsäure digerirt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde in den Marsh'schen Apparat gebracht. Das Arsenik wurde in Gestalt von Ringen oder Flecken aufgefangen, oder in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd condensirt. Alle angewandten Reagentien waren arsenfrei.

Die so grosse Menge von Arsenik in gewissen sedimentären Schichten veranlasste mich natürlicherweise, die beiden Quellen zu untersuchen, aus denen die hauptsächlichsten Materialien geschichteter Gesteine herrühren; diese Quellen sind einerseits die eruptiven Gesteine, andererseits das Wasser des Oceans.

In 100 Gr. Basalt vom Kaiserstuhl fand ich Arsenik und Antimon ganz deutlich. In einem Kilogr. finden sich 0,01 Gr. Arsenik und 0,03 Gr. Antimon, oder 30 Gr. Arsenik und 90 Gr. Antimon in einem Kubikmeter.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass wenn Arseniksäure in dem Meerwasser vorkommt, diese Säure sich in den unlöslichen Niederschlägen concentriren muss, die durch Abdampfen niederge-

schlagen werden. Ich prüfte deshalb den Kesselstein eines Dampfschiffes, das zwischen Havre und Malaga fährt und mit Seewasser gespeist wird, auf Arsenik. Ich behandelte ein Kilogramm dieses Kesselsteins in verschlossenen Gefässen mit concentrirter siedender Schwefelsäure, um das unten vorhandene Arsenik als Chlorarsen zu entwickeln. Ich neutralisirte die Schwefelsäure zum Theil durch Kali, das vorher im Marsh'schen Apparat geprüft worden war, um den grössten Theil der Schwefelsäure als schwefelsaures Kali, hinwegzuschaffen. Die Arsensäure oder das arsensaure Kali das in der Flüssigkeit vorhanden sein konnte, musste in Folge seiner grossen Löslichkeit, sich in den Mutterlaugen concentriren. Letztere gaben mit Hülfe des Marsh'schen Apparates 9 Milligramm Arsenik d. h. ungefähr 0,000001 vom Gewichte der angewendeten Substanz.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass das Arsenik nicht nur in verschiedenen metallführenden Mineralien, wo man es schon längst gefunden hat, sondern auch in verschiedenen Gesteinen häufig vorkommt, in welchen es das Antimon begleitet. Dieses Vorkommen erklärt die Gegenwart des Arseniks in den eisenhaltigen Absätzen von Mineralwassern, in welchen es von Walchner zuerst gefunden worden ist. Der Phosphor, den die Pflanzen aus der Ackererde entnehmen, um ihn für den Thierkörper vorzubereiten, ist vielleicht in den Gesteinen, in denen er ursprünglich enthalten ist, in nicht grösserer Quantität als das Arsenik vorhanden. Erst in der letzten Zeit ist es gelungen, die Gegenwart der Phosphorsäure in vielen Gesteinen und Mineralien nachzuweisen, obgleich die Gegenwart der phosphorsauren Salze in den Vegetabilien a priori zeigte, dass der Phosphor in den Substanzen der Erdoberfläche sehr verbreitet sein muss. Wenn spätere Untersuchungen die Gegenwart des Arseniks in den Pflanzen nicht nachweisen sollten, so wird daraus hervorgehen, dass die Pflanze, indem sie sich nährt und den Phosphor assimilirt, den Arsenik zurückweist.*)

*) Vergl. Stein über das Vorkommen des Arseniks im Pflanzenreiche. LI, p. 302.

XLIX.
Neues Verfahren der Reduction des Silbers mit Hülfe von Zucker, das in grossen Etablissements, bei der Affinirung edler Metalle Anwendung findet.

Von

Casaseca.

(*Compt. rend. XXXII, p. 686.*)

Man verwandelt gemünztes Silber in Chlorsilber, berücksichtigt dabei das Gewicht der Legirung und bringt das gut ausgewaschene, vom Kupfer völlig befreite Chlorsilber in eine weithalsige Flasche, die mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehen ist. Darauf setzt man ein der angewendeten Legirung gleiches Gewicht an Raffinade oder Candiszucker zu und giesst über das Gemisch ein gleiches Volumen einer Lösung von 60 Gr. Aetzkali und 150 Gr. Wasser. Das Gefäss, in welchem sich das Gemenge befindet, wird mit dem Stöpsel verschlossen und von Zeit zu Zeit zur Erleichterung der Reaction geschüttelt. Nach beendigter Einwirkung wäscht man es, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr von salpetersaurem Silberoxyd getrübt wird. Nach dem Auswaschen bringt man den Inhalt des Gefässes in eine Porcellanschale und trocknet das Silber in einem Trockenschranke.

Das so erhaltene Silber erscheint in glänzenden Blättchen, die beim Reiben mehr Glanz annehmen. Es enthält nur noch kleine Mengen von Silberoxyd und Spuren von Chlorsilber. Letzteres verräth sich durch eine geringe Trübung der Flüssigkeit, wenn man das Silber in Salpetersäure löst und die Lösung mit destillirtem Wasser verdünnt. Von der Gegenwart des fortwährend vorhandenen Silberoxyds überzeugt man sich dadurch, dass, wenn man das Silber mit Ammoniak digerirt, die abgegossene Flüssigkeit durch Zusatz von Salpetersäure getrübt wird, auf Zusatz von etwas Kochsalz tritt aber eine weit stärkere Trübung ein.

Da das Silberoxyd nicht als Verunreinigung des Silbers zu trachten ist, so ist jedenfalls das auf die angegebene Weise ıaltene Silber reiner als nach jeder anderen Methode, durch duction des Chlorsilbers erhaltene. Ausserdem findet bei der ıen Methode kein Verlust statt und man hat nicht nothwendig, ıe Schmelzung vorzunehmen, die immer zu den unangenehmen ›erationen gehört.

Wenn man das Gemenge des Chlorsilbers mit dem Zucker macht hat, so bemerkt man, dass die anfangs weisse Sub-ınz, erst rothbraun, dann violett, zuletzt schwarzbraun wird. t letzteres der Fall, so lässt man das Gemisch ruhig stehen; ıs Gefäss findet sich an den innern Wänden mit einem glän-ınden Silberspiegel überkleidet. Diese Schicht bleibt, so lange an nicht das Gefäss schüttelt.

Ein anderes Silber, das ich mit dem Namen *weisses Silber* zeichne, während ich das vorerwähnte *graues Silber* nenne, ird erhalten, indem man das Silberoxyd und Kupferoxyd zu-st durch Kali fällt und dann das Silberoxyd unter gewissen ɔrsichtsmaassregeln mit Hilfe von Zucker reducirt. Es ist weiss ie Bimsstein und matt, beim Reiben nimmt es aber Glanz ı. Das weisse Silber ist vollkommen frei von Oxyd und ılormetall.

Pelouze bemerkte zu vorstehender Notiz, in der Sitzung r Akademie des Sciences, dass das beschriebene Verfahren hon in der Pariser Münze angewendet worden und von Levol ngeführt worden sei. Es fände nur der Unterschied statt, ıss man Siedhitze anwende.

L.

Analyse der Erdmandel.

Von

R. Luna.

(*Compt. rend. XXXII. p. 590.*)

Mit dem Namen *Chufa* oder Erdmandel bezeichnet man Knollen, die sich an der Wurzel des *Cyperus esculentus*, eines Gewächses befinden, das in einigen Theilen von Spanien angebaut wird. Die Erdmandel wird seit einiger Zeit in Madrid in grosser Menge consumirt. Zu der Darstellung des Orgeat (eines versüssten, mandelmilchähnlichen Getränkes) wendet man allein jährlich ungefähr 12000 Kilogramme an. Nach der Analyse Luna's enthält die Erdmandel:

Oel	28,06
Stärkemehl	29,00
Rohrzucker	14,07
Eiweiss	0,87
Cellulose	14,01
Wasser	7,10
Gummi, Farbstoffe, Salze u. Verlust	6,89
	100,00

Das Oel, das durch Auspressen leicht erhalten werden kann, kommt dem Mandelöl nahe.

Die Stärke besteht aus sehr kleinen Körnchen, von welchen die grössten nicht grösser als 20tausendstel Millimeter sind. Der Durchmesser der kleinsten beträgt nicht mehr als 3—6 Tausendstel Millimeter.

Luna glaubt, dass die Erdmandel vortheilhaft zur Darstellung des Oeles, des Stärkemehls, und des Zuckers verwendet werden könne.

Literatur.

Chemische Briefe von Justus Liebig. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Heidelberg, Akadem. Verlagshdlg von C. F. Winter. 1851. 8. 725 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Zoologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer. Herausgeg. von Justus Liebig u. Hermann Kopp. Für 1850. Erstes Heft. (Das 2te Hft [Schlussheft] erscheint Ende August d. J.) Giessen, J. Ricker'sche Buchhdlg. 1851.

LI.

eber das Verhalten organischer Farbstoffe zur schweflichten Säure. Aus einer der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Glarus gemachten Mittheilung.

Von

C. F. Schönbein.

Dass Sauerstoffgas, unter dem chemisch erregenden Einfluss es Sonnenlichtes oder einer Reihe oxydirbarer Materien, z. B. es Aethers, des Terpentinöles, der schweflichten Säure gestellt, den in Schwefelsäure gelösten Indigo zerstöre, und diese ndigozerstörung noch rascher erfolge, wenn die beiden Einflüsse gleichzeitig auf den Sauerstoff ausgeübt werden, ist unlängst von mir gezeigt worden. Hinsichtlich der schweflichten Säure habe ich gefunden, dass ein Gramm derselben unter den erwähnten Umständen 125 Gramme meiner Normalindigolösung zu zerstören vermochte, eine Menge, welche zu ihrer Zerstörung zwei volle Gramme der stärksten Salpetersäure erfordert haben würde.

Dass die schweflichte Säure hierbei nur mittelbar wirkt, erhellt daraus, dass durch sie allein die Indigolösung nicht zerstört wird und hierzu durchaus noch Sauerstoffgas nothwendig st. Die Veränderung, welche der in Schwefelsäure gelöste Indigo hierbei erleidet, ist ganz dieselbe, welche in diesem Farbstoff durch Ozon, beleuchteten Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, oxygenirtes Terpentinöl u. s. w. verursacht wird. Wenn daher mit Indigolösung gefärbte Leinwand in einem Gemeng gasförmiger schweflichter Säure und atmosphärischer Luft sich bleicht, ziemlich rasch im Sonnenlicht, langsam in der Dunkelheit, so ist diese Erscheinung ganz anders zu deuten, als das Weisswerden einer rothen Rose u. s. w. im gleichen Gemenge, wie später umständlichst dargethan werden soll.

Die so auffallende mittelbare Bleichwirkung der schweflichten Säure auf das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau veranlasste mich, das Verhalten anderer organischer Farbstoffe zu dieser Säure näher zu prüfen, und ich bin durch diese Untersuchungen zu Ergebnissen geführt worden, welche mir der Mittheilung nicht ganz unwerth zu sein scheinen.

Bekanntlich ist die meiste rohe Seide gelb, welche Färbung von einem Pigmente herrührt, dem sogenannten Baste beigemengt, der die Seide ungefähr zu 25 % umhüllt. Dieser gelbe Farbstoff wird nach meinen Erfahrungen gerade so wie der in Schwefelsäure gelöste Indigo schon durch beleuchteten Sauerstoff allein zerstört, viel rascher jedoch durch ein beleuchtetes Gemeng gasförmiger schweflichter Säure und Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft.

Hängt man befeuchtete Stränge tiefgelber roher Seide in weissen Flaschen auf, die das erwähnte Gasgemeng enthalten, und stellt man sie in völlige Dunkelheit, so bleicht sich die Seide nur äusserst langsam aus und es vergehen Monate, bis sie völlig weiss geworden. Anders im Sonnenlichte. Die Seidefäden, welche von letzterem unmittelbar getroffen werden, erscheinen schon nach wenigen Stunden merklich und nach einigen Tagen vollkommen gebleicht, während die innern, d. h. im Schatten liegenden Fäden noch ihre ursprüngliche gelbe Färbung zeigen. In der angegebenen Weise habe ich ziemlich grosse Stränge tiefgelber roher Seide so gebleicht, dass sie schöner natürlich weisser Seide gleichen.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass die gelbe Farbe der gebleichten Seide durch kein Mittel wieder hergestellt werden kann, woraus erhellt, dass der Farbstoff nicht bloss verhüllt, sondern wirklich zerstört ist.

Frische Blumen verschiedener Arten von Cactus speciosissimus, phylanthus u. s. w., werden durch besagtes Gasgemeng unter dem Einflusse einer kräftigen Junisonne im Laufe von 4 bis 5 Stunden vollständigst ausgebleicht; eben so in der Dunkelheit, jedoch etwas weniger rasch. Die verschwundene Färbung der Blumen lässt sich durch kein Mittel wieder hervorrufen.

Zieht man den rothen Farbstoff aus den Blumen des Cactus speciosissimus mit Hülfe essig- oder salzsäurehaltigen Wassers aus und vermischt man diese prachtvoll blaurothe Flüssigkeit mi

wässriger schweflichter Säure, so tritt keine Farbeveränderung ein; schüttelt man aber das Gemisch mit atmosphärischer Luft in der Sonne, so wird dessen Färbung allmählich blasser und verschwindet endlich ganz. Die gleiche Entfärbung erfolgt auch im Schatten, jedoch minder rasch. Versteht sich von selbst, dass die rothe Färbung der so gebleichten Cactustinctur eben so wenig als diejenige der gebleichten Blumen sich wiederherstellen lässt. Ohne Zweifel giebt es noch andern organischen Farbstoff, welcher dem Indigoblau, Seidengelb und Cactusroth gleicht, bei weitem die grösste Zahl der von mir untersuchten Blumenpigmente verhält sich indessen ganz anders.

Ich habe Hunderte von blauen und rothen Blumen und Früchten, z. B. Campanulen, Salvien, Rosen, Nelken, Mohne, Dahlien, Violen, Himbeeren, Erdbeeren u. s. w. der Einwirkung der gasförmigen schweflichten Säure ausgesetzt und gefunden, dass sie darin alle mehr oder weniger rasch sich entfärben.

Dass das Bleichen dieser Blumen und Früchte anders als dasjenige der Cactusblüthen, der mit Indigolösung gefärbten Leinwand und der rohen gelben Seide bewerkstelligt wird, lässt sich schon aus dem Umstande abnehmen, dass es durchschnittlich sehr rasch erfolgt, kein Sauerstoffgas hierzu nöthig ist und in der Dunkelheit eben so rasch als im Sonnenlichte stattfindet. Ausser allen Zweifel wird aber diese Verschiedenheit durch die Thatsache gestellt, dass die Farben besagter gebleichten Blumen und Früchte durch eine Reihe von Mitteln sich wiederherstellen lassen, während, wie schon bemerkt, diess mit dem durch schweflichte Säure gebleichten Indigoblau, Seidengelb und Cactusroth durchaus nicht der Fall ist.

Die Mittel zur Herstellung der Farben der durch gasförmige schweflichte Säure gebleichten blauen und rothen Blumen und Früchte sind folgende.

1. Ozon.

Hängt man gebleichte Rosen, Nelken, Mohne, Himbeeren u. s. w. in stark ozonisirter Luft auf, so fangen deren Blätter an den Rändern an bald sich zu färben, und schon nach einer Stunde prangen die Blumen wieder mit ihrem schönsten Roth, sind die Himbeeren gefärbt u. s. w.

2. *Beleuchtetes Sauerstoffgas.*

Dass in manchen Fällen beleuchtetes Sauerstoffgas ozonähnlich wirkt, ist schon vor einiger Zeit von mir beobachtet worden; ich habe seither gefunden, dass insolirter Sauerstoff auch darin dem Ozone gleicht, dass jener wie dieses die Farbe der durch schweflichte Säure gebleichten Blumen u. s. w. wieder herstellt. Eine gebleichte Rose u. s. w. mit ihrem Stiel in Wasser gestellt und der Einwirkung des reinen Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft ausgesetzt, röthet sich in der Dunkelheit äusserst langsam, während sie diess im Sonnenlicht zwar nicht so schnell als in ozonisirter Luft, aber doch ungleich rascher als im Schatten thut. Im Laufe eines sonnenreichen Tages ist die Farbe einer Rose, Campanula, eines Delphinium u. s. w. in atmosphärischer Luft wieder hergestellt, während unter sonst gleichen Umständen die im Dunkeln gehaltenen Blumen in derselben Zeit noch keine merkliche Färbung zeigen.

3. *Mit Aether- oder Terpentinöldampf beladenes beleuchtetes Sauerstoffgas.*

Hängt man in weissen, mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flaschen, deren Boden mit reinstem Aether, reinstem Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. bedeckt ist, gebleichte Rosen, Himbeeren u. s. w. auf und hält man die Gefässe in der Dunkelheit, so erscheinen die Blumen nach 24 Stunden noch unverändert. Lässt man aber die Flaschen von der Sonne bescheinen, so werden die vom Lichte unmittelbar getroffenen Blumentheile zuerst und bald sich färben, und schon nach wenigen Stunden die Rosen u. s. w. gerade so geröthet sein, als ob sie dem Einflusse ozonisirter Luft ausgesetzt gewesen wären.

4. *Das bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehende oxydirende Princip.*

Bekanntlich entsteht nach meinen Beobachtungen bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine eminent oxydirende Materie, die, wie in so vielen Beziehungen, auch darin dem Ozone gleicht, dass sie die Farben der gebleichten Blumen rasch wieder herstellt.

Bringt man in eine litergrosse lufthaltige Flasche mit weiter Mündung etwas Wasser und einige Gramme reinsten Aethers,

d hängt man im Gefässe gebleichte Rosen, Mohne, Erdbee-
ı u. s. w. auf, so werden diese im Schatten selbst nach län-
er Zeit noch weiss sein. Führt man aber in die mit Aether-
npf beladene Luft eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte
ıtindrahtspirale zu wiederholten Malen (zum Behufe des An-
hens der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes) ein, so
ben sich Blumen und Früchte wieder, und stellt man den
rsuch geschickt an, so kann in weniger als einer Minute die
ıze ursprüngliche Farbenfülle einer Rose u. s. w. wieder her-
gerufen werden.

5. Oxygenirte ätherische Oele oder oxygenirter Aether.

Nach meinen neuen Erfahrungen lassen sich bekanntlich
rpentinöl, Citronenöl u. s. w., wie auch der gewöhnliche
ther mit Sauerstoff beladen und dadurch in kräftigst oxydi-
ıde Agentien verwandeln. Aehnlich dem Ozon stellen so be-
ıaffene Oele auch die Farben der durch schweflichte Säure
bleichten Blumen und Früchte wieder her, und zwar in völ-
er Dunkelheit eben so schnell als im Lichte. Da das im Han-
l vorkommende Terpentinöl oder Citronenöl schon mehr oder
niger oxygenirt ist, so dient dasselbe auch zur Erreichung
s besagten Zweckes, ohne einer weiteren Oxygenation zu be-
rfen.

Taucht man gebleichte Rosen, Nelken u. s. w. in vollkom-
en säurefreies und stark oxygenirtes Terpentinöl u. s. w., so
erden die Blumen schon nach wenigen Minuten wieder gefärbt
scheinen.

Da der Aether nicht in gleichem Maasse wie das Terpen-
nöl u. s. w. mit Sauerstoff sich beladen lässt, so wirkt jener
ıch nicht ganz so rasch auf die gebleichten Blumen ein, wie
ess die oxygenirten ätherischen Oele thun; es lassen indessen
ine Wirkungen doch nicht lange auf sich warten.

6. Oxydirtes Wasser.

Dasselbe verhält sich gegen gebleichte Blumen und Früchte
rade so, wie oxygenirtes Terpentinöl u. s. w.

7. Schweflichte Säure und Sauerstoffgas.

Hängt man eine gebleichte Gichtrose u. s. w. in eine Flasche
ıf, die ein feuchtes Gemeng gasförmiger schweflichter Säure

und Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft enthält, so färbt sich die Blume nach und nach wieder roth und zwar rascher im Sonnenlicht als in der Dunkelheit. Hiermit hängt die scheinbar auffallende Thatsache zusammen, dass die meisten blauen und rothen Blumen in besagtem Gasgemenge erst sich bleichen und dann wieder sich färben.

8. *Chlor, Brom und Jod.*

Dass diese drei Körper in sehr vielen Fällen ähnlich dem Ozon sich verhalten, habe ich schon oft hervorgehoben. Gebleichte Blumen und Früchte in atmosphärischer Luft aufgehangen, die mit Chlor-, Brom- oder Joddampf beladen ist, nehmen gerade so wie in ozonhaltiger Luft ihre Färbung wieder an. Bei längerem Verweilen der Blumen in solchen Atmosphären werden dieselben natürlich wieder gebleicht, d. h. deren Pigmente wirklich zerstört, was auch in ozonisirter Luft geschieht.

9. *Schwefelwasserstoff.*

Gebleichte Rosen u. s. w. in diesem Gase aufgehangen, erlangen ziemlich rasch ihre ursprüngliche Farbe wieder. Diese Wirkung erhält man schon in Flaschen, deren Boden man mit Wasser bedeckt, das möglichst reich an Schwefelwasserstoff ist.

10. *Wärme.*

Hängt man eine gebleichte Campanula, Nelke u. s. w. in die Mündung einer Kochflasche, in welcher Wasser siedet, so färben sich die Blumen augenblicklich, werden aber wieder weiss, wenn man sie aus dem Dampfe bringt, d. h. sich wieder abkühlen lässt. In dieser Weise kann man eine Blume im Laufe einer Minute viele Male weiss und gefärbt erscheinen lassen. Häufiges Einführen der gebleichten Blumen in den Wasserdampf oder längeres Verweilenlassen in demselben stellt jedoch deren Farben wieder her, so dass die Blumen beim Abkühlen nicht wieder weiss werden.

Ein Auszug der rothen Rose mit Hülfe essigsäurehaltigen Wassers gemacht, wird durch wässrige schweflichte Säure augenblicklich entfärbt, röthet sich aber wieder beim Erhitzen, um bei der Abkühlung abermals farblos zu werden. Alle die Mittel, die unter §§. 1—8 angegeben und die Farben der durch schwef-

Säure gebleichten Blumen und Früchte wieder herzustellen Stande sind, haben das Vermögen mit einander gemein, die genannte Säure in Schwefelsäure zu verwandeln. Dieser stand scheint mir den Schlüssel zu geben zur Erklärung der scheinung, dass so viele Blumenfarben in schweflichter Säure schwinden, d. h. die Ansicht zu bestätigen, welche Berzelius andere Chemiker über die Ursache dieses Phänomens aufstellt haben.

Nehmen wir an, dass die blauen und rothen Blumenpigmente schweflichter Säure zu farblosen — mit den kräftigern Säuren hwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure u. s. w.) zu gefärbten bindungen sich vereinigen, so erklärt sich die Wiederherstelg der Farben durch die in §§. 1—8 angegebenen Mittel ganz fach aus der Annahme, dass letztere die schweflichte Säure Schwefelsäure, d. h. die farblosen schweflichtsauren in die ärbten schwefelsauren Verbindungen überführen. Dass das on, das oxygenirte Terpentinöl, das bei der langsamen Vernnung des Aetherdampfes sich erzeugende oxydirende Princip schweflichte Säure augenblicklich in Schwefelsäure verwanln, habe ich früher schon gezeigt, und dass oxydirtes Wasser, ssriges Chlor, Brom und Jod das Gleiche thun, weiss jeder emiker.

Die Thatsache, dass das Licht in einigen der oben angerten Fälle auf die Färbung der gebleichten Blumen einen so deutenden Einfluss ausübt, kann nicht mehr in Verwunderung zen, nachdem uns bekannt geworden, dass die chemische ätigkeit des Sauerstoffgases durch Insolation erhöht wird und ch mehr so, wenn besagtes Gas zu gleicher Zeit mit den mpfen des Aethers, Terpentinöles u. s. w. beladen ist. Man ht daher leicht ein, dass unter solchen Umständen die in den leichten Blumen und Früchten enthaltene schweflichte Säure cher in Schwefelsäure umgewandelt werden muss, als diess chieht in reiner und dunkler Luft oder in reinem und dunklem ierstoffgás.

Dass gebleichte Blumen in einem Gemenge von schweflich- Säure und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft sich der färben, rührt natürlich ebenfalls davon her, dass unter sen Umständen die farblosen schweflichtsauren Pigmente in wefelsaure Verbindungen sich umwandeln.

Was die Wiederherstellung der Farbe gebleichter Blumen durch Schwefelwasserstoff betrifft, so beruht dieselbe ohne Zweifel auf dem wohlbekannten Verhalten dieser Verbindung zur schweflichten Säure, wornach sich beide zersetzen und unter Wasserbildung der Schwefel der einen und der anderen Verbindung ausgeschieden wird. Insofern also der Schwefelwasserstoff die schweflichte Säure in den gebleichten Blumen zerstört, wird deren gebundener Farbstoff frei und eben hierdurch die Färbung der Blumen wieder hervorgerufen.

Der Thatsache, dass bei erhöhter Temperatur die durch schweflichte Säure gebleichten Blumen oder die Rosentinctur sich wieder färben, um bei der Abkühlung abermals farblos zu werden, stehen manche analoge Erscheinungen zur Seite. Wie wohl bekannt, zeigen mehrere feste und flüssige zusammengesetzte Substanzen bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Farben, wie z. B. das Quecksilberoxyd und das einfach chromsaure Kali.

Schon vor Jahren suchte ich zu zeigen, dass manche derartigen Farbenveränderungen darin ihren Grund haben dürften, dass bei höherer Temperatur die Bestandtheile mancher Verbindungen anders sich stellen, als sie in der Kälte geordnet sind, dass z. B. das Bräunen des rothen Quecksilberoxydes und das Rothwerden des gelben Kalichromates in der Hitze davon herrühre, dass erstere Verbindung in Quecksilberoxydul und Sauerstoff, das Chromsalz in Kalibichromat und Kali sich umsetze und bei eintretender Abkühlung der durch die Wärme ausgeschobene Sauerstoff oder das ausgeschobene Kali wieder in ihren ursprünglichen Verbindungszustand zurücktrete.

Möglich ist nun, dass ähnliches auch bei den farblosen schweflichtsauren Blumenpigmenten stattfindet, d. h. in der Wärme die schweflichte Säure vom Farbstoff sich absondert (ohne aber räumlich von diesem sich zu trennen) und in der Kälte wieder inniger mit demselben sich verbindet.

Das bei längerer Einwirkung des Wasserdampfes auf die gebleichten Blumen letztere wieder dauernd sich färben, möchte davon herrühren, dass unter diesen Umständen die schweflichte Säure nach und nach vom Pigmente auch räumlich, d. h. durch den Wasserdampf oder durch die blosse Wärme fortgeführt würde.

Schon lange bekannt ist die Thatsache, dass eine durch schweflichte Säure gebleichte Rose sich wieder röthet, wenn man sie einige Zeit in Wasser getaucht sein lässt, das mit Schwefelsäure versetzt worden. Andere kräftige Säuren, wie Salzsäure und Phosphorsäure bringen dieselbe Wirkung hervor.

Auch dieses Verhalten spricht zu Gunsten der Annahme, dass das durch schweflichte Säure bewerkstelligte Bleichen so vieler Blumen und Früchte auf der Bildung farbloser schweflichtsaurer Pigmente beruht und die Wiederherstellung der Farbe vermittelst stärkerer Säuren darauf, dass letztere die schweflichte Säure aus dem Pigment entfernen.

Der Gegenversuch hiervon besteht darin, dass Rosen, die man von schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser sich hat durchdringen lassen, in einer Atmosphäre von schweflichter Säure auch noch so lange verweilend sich nicht bleichen. Die schwächere Säure vermag die stärkere nicht aus ihrer Verbindung mit dem Farbstoffe zu trennen.

Einige Chemiker haben wahrscheinlich zu machen gesucht, dass das Bleichen der Blumen u. s. w. durch schweflichte Säure auf einer Desoxydation der in ihnen enthaltenen Farbstoffe und einer Umwandelung der genannten Säure in Schwefelsäure, die Herstellung der Farbe aber auf einer Minderoxydation des Pigments beruhe.

Die Thatsache, dass Ozon, orydirtes Wasser, oxygenirtes Terpentinöl, Chlor u. s. w. die gebleichten Blumen wieder färben, liesse sich allerdings mit der erwähnten Ansicht in Uebereinstimmung bringen, denn man könnte sagen, dass diese oxydirenden Agentien das durch Desoxydation entfärbte Pigment wieder oxydiren. Wie will man es aber erklären, dass auch der Schwefelwasserstoff die gebleichten Blumen wieder färbt, dass diess die Salzsäure auch bei völligem Ausschlusse des Sauerstoffes thut, dass die gebleichten Blumen oder die durch schweflichte Säure entfärbte Rosentinctur bei erhöhter Temperatur sich färben und in der Kälte wieder farblos werden?

Um selbst schon die einfache alte Thatsache, dass ein durch schweflichte Säure entfärbte Rose oder deren Tinctur durch Schwefelsäure sich wieder röthen lässt, vermag die besprochene Ansicht nicht zu erklären; denn man wird doch nicht annehmen

wollen, dass die Schwefelsäure Sauerstoff an den vermeintlich desoxydirten Farbstoff abgebe, weil diess behaupten heisst, dass das eine Mal die schweflichte Säure, durch den Sauerstoff des Pigmentes in Schwefelsäure, das andere Mal die Schwefelsäure durch den desoxydirten Farbstoff in schweflichte Säure verwandelt würde.

Ich bin daher der Ansicht, dass die erwähnte Hypothese ungegründet sei.

Was die gelben Blumenpigmente betrifft, so unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten zur schweflichten Säure sehr wesentlich von den rothen und den blauen. Unter den vielen gelben Blumen, mit denen ich Versuche angestellt, ist mir bis jetzt auch noch keine einzige vorgekommen, welche durch besagte Säure gebleicht worden wäre: sie zeigten noch ihre ursprüngliche Färbung, nachdem man sie ganze Tage lang in gasförmiger schweflichter Säure hatte verweilen lassen.

Diese Unveränderlichkeit der gelben Blumenpigmente in schweflichter Säure bietet uns ein einfaches Mittel dar zu erkennen, ob die Farbe gewisser Blumen von nur einem Farbstoffe oder aber von mehreren herrühre.

Hängt man das Kapuzinerhütlein, den Goldlack und manche andere gelbrothe Blume in gasförmige schweflichte Säure, so werden sie darin bald rein gelb, erhalten aber ihre ursprüngliche rothgelbe Färbung wieder durch alle die Mittel, welche oben unter den §§. 1—10 angeführt sind.

Diese Thatsache zeigt, dass die gelbrothe Farbe der genannten Blumen von einem gelben und rothen Pigmente herrührt und lässt vermuthen, dass diess, wenn nicht mit allen, doch sehr vielen gelbrothen Blüthen der Fall sei.

Wie wohl bekannt, ist in manchen Blumen das Gelb schon örtlich von dem Blau oder Roth derselben gesondert, wie z. B. in der Viola tricolor (Stiefmütterchen), führt man nun die Blume dieser Pflanze in gasförmige schweflichte Säure ein, so bleibt das Gelb unverändert, während die übrigen Farben rasch verschwinden.

Die Ergebnisse, zu welchen meine bisherigen Untersuchungen über das Verhalten organischer Farbstoffe zur schweflichten Säure geführt haben, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Die Farbstoffe der meisten blauen und rothen Blumen, Früchte u. s. w. gehen mit der schwefllichten Säure farblose Verbindungen ein.

2) Die Pigmente der gelben Blumen verhalten sich gleichgültig gegen die schweflichte Säure und werden durch dieselbe nicht gebleicht.

3) Das Indigoblau, das Cactusroth und das Seidengelb werden durch schweflichte Säure gebleicht dadurch, dass letztere (namentlich unter dem Einflusse des Lichtes) den mit ihr vermengten Sauerstoff zur Oxydation d. h. Zerstörung der genannten drei Farbstoffe bestimmt.

Man darf daher ganz allgemein sagen, dass das vermittelst schweflichter Säure bewerkstelligte Bleichen der mit organischen Farbstoffen behafteten Materien auf zwei wesentlich von einander verschiedenen Gründen beruhet: in den meisten Fällen auf einer blossen Verhüllung, in einigen wenigen Fällen aber auf einer wirklichen Zerstörung des Farbstoffes durch Oxydation.

LII.

Ueber einige weinsaure Salze von Alkaloiden.

Von

Arppe.

(Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1850. Nr. 8. p. 198.)

Arppe versuchte mittelst des sauren weinsauren Kalis Doppelsalze mit organischen Basen darzustellen, in der Voraussetzung, dass die organischen Basen in Verbindung mit Weinsäure eben so leicht mit dem neutralen weinsauren Kali Doppelsalze bilden würden, wie es unorganische Basen thun. Es war dieses aber nicht der Fall. Zwar wurden Verbindungen der organischen Basen mit Weinsäure, aber keine Doppelsalze erhalten und das Resultat der Untersuchung über die bisher noch nicht bekannten Verbindungen besteht mit Arppe's eignen Worten in Folgendem:

ndet sich dadurch, dass ein kleines Korn von dem zu einem issen Mehl zerfallenen verwitterten Salz allmählich einige Zoll ng herumgeworfen wird. Bei wiederholtem Erhitzen zeigt sich, ewohl in schwächerem Grade, dieselbe Erscheinung.

Saures weinsaures Morphin ist bedeutend schwerlöslicher s das neutrale Salz und krystallisirt leicht aus einer sauren sung. Da ich ein Aequivalent neutrales Salz mit einem Aequi-lent Weinsäure vermischte, so krystallisirte beim langsamen rdunsten die Lösung bis zum letzten Tropfen und gab büschel-rmig neben einander stehende platte rectanguläre Prismen von — 3 Linien und mehr Länge. Diess Salz verliert bloss unge-hr 2 p. C. Wasser, ehe es sich zu zersetzen beginnt und diess schieht schon etwas unter 140°, wobei es zusammensiedet d schwach braun sich färbt. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt ch eine kleine Menge ohne Zersetzung schmelzen. Zufolge r Zusammensetzung besteht das wasserfreie Salz aus

o $\dot{H}\bar{T}r + \dot{H}\bar{T}$ und das lufttrockne enthält noch 1 Aequivalent $\dot{H}$, s 1,99 p. C. ausmacht. — 0,866 Grm. wogen bei 100° 0,865, bei 0° 0,858, bei 140° 0,845; der ganze Verlust betrug 2,43 p. C.

Weinsaures Strychnin. Zu einer Lösung von saurem insauren Kali verhält sich Strychnin ähnlich wie Morphin. s der gesättigten Lösung schiessen mehr als zolllange glän-nde Nadeln des neutralen Strychninsalzes an, die in Wasser d wässrigem Weingeist ohne Schwierigkeit sich lösen. Dasselbe lz erhält man aus einer neutralen Lösung des Strychnins in einsäure. Es verwittert an der Luft, ohne zu zerfallen, wird i 130° wasserfrei und läst sich ohne weitern Verlust bis 150° hitzen.

2,0543 Grm. verloren bei 130° 0,080 = 7,588 p. C. Die rmel $\overset{+}{Str}.\dot{H}\bar{T}r. + 4\dot{H}$ erlangt 7,93 p. C. Krystallwasser

$\overset{+}{Str} = C_{44}H_{24}N_2O_4 = 4325$).

Das vermittelst des sauren weinsauren Kalis dargestellte lz gab in einem Versuch 7,76 p. C. Wasser und hinterliess ch dem Glühen nur einen höchst unbedeutenden Rückstand n kohlensaurem Kali. In einer Lösung des Salzes wird durch li und Ammoniak das Strychnin ausgefällt, Chlorcalcium giebt inen Niederschlag.

Saures weinsaures Strychnin krystallisirt bekanntlich aus überschüssiger Weinsäure sehr leicht. Die feinen, nach dem Trocknen stark glänzenden Krystallnadeln verwittern nicht an der Luft und sind nicht eben sehr leicht löslich in Wasser. Kali fällt anfangs nichts aus der Lösung, doch entsteht nach einer Weile eine starke Trübung. Sein Krystallwasser giebt das Salz theilweise schon bei 100°, vollständig erst bei 125° ab, dann kann es ohne weiteren Verlust bis 150° erhitzt werden.

0,6608 Gr. lufttrocknes Salz wogen bei 125° 0,594, eben so bei 130° und 150°, Verlust = 10,11 p. C.

0,773 Gr. wogen bei 150° 0,695, hatten also verloren 10,09 p. C.

Eine Elementaranalyse zeigte, dass das Salz ein zweifach weinsaures war. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\overset{+}{\text{St}}\text{r}\dot{\text{H}}\bar{\text{T}} + \dot{\text{H}}\bar{\text{T}} + 6\dot{\text{H}}$, welche 9,82 p. C. Wasser verlangt.

Weinsaures Chinin. Saures weinsaures Kali löst Chinin nur schwer und in geringer Menge, beim Verdunsten der Lösung schiesst ein Gemisch von saurem weinsauren Kali und einem krystallinischen Chininsalz an. Wird die chininhaltige Lösung mit Kali neutralisirt, so erhält man beim Verdunsten feine Nadeln von weinsaurem Chinin, mit dem sauren Kalisalz verunreinigt, und aus der Mutterlauge scheidet sich zuletzt neutrales weinsaures Kali aus. Das Salz, welches vorzugsweise die Weinsäure mit Chinin bildet, erhält man leicht durch Versetzung des schwefelsauren Chinins mit neutralem weinsauren Kali, wobei sich ein deutlich krystallinisches Pulver ausscheidet. Dieses schmeckt bitter, reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Bei 130—145° verlor es bloss 1,5 p. C. Wasser und sah gar nicht verwittert aus; es scheint daher wasserfrei zu sein. Da ich mit Hülfe von kaustischem Kali daraus 79 p. C. Chinin (bei 130° getrocknet) abscheiden konnte und jenes Fällungsmittel (im Gegensatz zu der Angabe in Berzelius Lehrbuch*) etwas Chinin auflöst, so ist wohl ohne Zweifel die Formel jenes Salzes $\overset{+}{\text{Ch}}\dot{\text{H}}\bar{\text{T}}\text{r} + \overset{+}{\text{Ch}}$, welches 81,2 p. C. Chinin verlangt, wenn $\overset{+}{\text{Ch}} = C_{20}H_{12}NO_2 = 2025$ ist;

*) Vgl. 5te Aufl. Bd. 5, p. 91.

wenn aber, wie Laurent behauptet $\overset{+}{Ch} = C_{38}H_{22}N_2O_4 = 3875$ ist, so besteht das fragliche Salz aus neutralem weinsauren Chinin $\overset{+}{Ch}\dot{H}\bar{T}$, welches 80,52 p. C. Chinin enthält.

Löst man Chinin in Weinsäure bis zur Neutralisation auf, so erhält man nach dem Verdunsten nur eine gummiähnliche Masse. Ist die Säure überschüssig, so krystallisirt aus der dicken Mutterlauge ein saures Salz, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht zur nähern Untersuchung abgeschieden werden konnte. Die Lösung schmeckt sauer und bitter und opalisirt blau und roth. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und wird gelb und harzähnlich.

Weinsaures Cinchonin. Behandelt man Cinchonin direct mit Weinsäure, so erhält man eine nach dem Eintrocknen gummiähnliche Salzmasse. Beim Neutralisiren des sauren weinsauren Kalis mit Cinchonin, welches sich leicht und in Menge löst, bildet sich nach dem Erkalten oder Abdunsten eine reichliche Menge büschelförmig zusammengruppirter, ziemlich grosser Krystallnadeln, deren Form jedoch nicht genauer bestimmt werden konnte. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, (darum ist die zuerst krystallisirende Portion vollkommen frei von saurem weinsauren Kali) halten sich unverändert an der Luft und verlieren ihr Krystallwasser erst bei 100—120°. Wasserfrei zeigen sie, wie das Morphinsalz, electrische Polarität, aber etwas schwächer. Aus ihrer Lösung kann man durch Kali das Cinchonin vollständig ausfällen und die entgegengesetzte Angabe bei Berzelius*) muss wohl auf einem Missverständniss beruhen.

Die Bestimmung des Wassergehalts gab folgendes Resultat:

0,6453 wogen bei 120° 0,615 und erlitten bis 180°, wobei das Salz sich zu zersetzen anfängt, keinen weitern Gewichtsverlust.

0,801 Gr. wogen bei 125° 0,764.

Der Gewichtsverlust betrug demnach 4,69 und 4,62 p. C. Wasser.

Die Formel $\overset{+}{Cin}\dot{H}\bar{T}r + \overset{+}{Cin} + 2\dot{H}$ verlangt 4,49 p. C. Wasser

*) Vgl. 5te Aufl. Bd. 5, p. 106. Die Angabe rührt nicht von Berzelius selbst her, sondern, wie derselbe (wenigstens in der deutschen Ausgabe) anführt, von Duflos.

wenn $\overset{+}{Cin} = C_{20}H_{12}NO_2 = 1925$ ist; hat dagegen das Cinch[illegible] nach Laurent's Ansicht die Zusammensetzung $\overset{+}{Cin} = C_{[illegible]}$[illegible] $N_2O_2 = 3675$, so erhält man die Formel $\overset{+}{Cin}\dot{H}\bar{T}r + 2\dot{H}$, w[illegible] 4,65 p. C. Wasser verlangt.

LIII.

Ueber das Verhalten des Wassers gegen Basen.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Wenn das Wasser als Base auftritt, so kann es nur wi[illegible] eine schwache Base wirken, und daher nur Oxyde von schwach basischen Eigenschaften aus ihren Auflösungen fällen.

Von den Oxyden, welche aus gleichen Atomen von Sauerstoff und von Metall bestehen, und welche im Allgemeinen stark Basen bilden, werden nur das Quecksilberoxyd und das Palladiumoxydul aus den Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze durch Wasser theils als Oxyde, theils als basische Salze ausgeschieden. Die den Oxyden entsprechenden Chloride werden hingegen durch Wasser nicht zersetzt, wie denn auch andere schwache Basen aus denselben diese Oxyde auszuscheiden nicht im Stande sind. — Auch das Zinnoxydul wird aus dem Zinnchlorür durch Wasser abgeschieden, doch nicht aus dem frisch bereiteten.

Von den Oxyden, welche aus zwei Atomen Metall, verbunden mit drei Atomen Sauerstoff bestehen, werden die meisten durch Wasser aus ihren Salzen gefällt; manche schon bei gewöhnlicher Temperatur, manche erst durchs Kochen. Nur wenige, namentlich die Beryllerde und die Thonerde, werden weder in der Kälte, noch durch erhöhte Temperatur, aus ihren Auflösungen in Wasser gefällt. Wir müssen daher diese Oxyde für die stärksten Basen unter der Gruppe der Oxyde halten, welche gegen zwei Atome Metall drei Atome Sauerstoff enthalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden bekanntlich die Oxyde s Wismuths und des Antimons aus ihren Salzen durch Was- abgeschieden, und zwar als basische Salze; eben so die ar- ichte Säure, wenn sie als Base auftritt, so wie auch das nganoxyd.

Eisenoxyd wird aus den Auflösungen seiner Salze durch asser erst durchs Kochen gefällt; eben so das Kobaltsesqui- yd aus der essigsauren Auflösung, das Ceroxyd, und das Uran- yd, aber dieses nur aus der essigsauren, nicht aus der sal- tersauren Lösung.

Die Oxyde, welche gegen ein Atom des Metalls zwei Atome uerstoff enthalten, wirken in den meisten Fällen wie Säuren, nd treten sie als Basen auf, so gehören sie zu den schwäch- ten Basen. Es gehören zu dieser Gruppe das Zinnoxyd, die 'itansäure und die tellurichte Säure (Telluroxyd). Letztere wird chon in der Kälte, erstere aber durchs Kochen aus den Auf- lungen in Säuren durch das Wasser gefällt.

Was die Oxyde betrifft, welche gegen zwei Atome Metall ır ein Atom Sauerstoff enthalten, so hat man diese oft für ihr schwache Basen gehalten; man hat sich aber hinsichtlich s Characters dieser Oxyde sehr getäuscht. Sie gehören zu n stärksten Basen, und ihrer Zusammensetzung nach müssen auch von stärkerer basischer Natur sein, als die Oxyde, lche aus gleichen Atomen von Metall und von Sauerstoff be- hen. Es gehören zu diesen Oxyden das Bleisuboxyd, das ıpferoxydul, das Quecksilberoxydul und das Goldoxydul.

Die basischen Eigenschaften des Bleisuboxyds können gar cht beurtheilt werden, da es durch alle Säuren und durch die kalien in metallisches Blei und in Bleioxyd zersetzt wird. Als lzbase kennt man das Bleisuboxyd daher noch gar nicht.

Auch die basischen Eigenschaften des Quecksilberoxyduls ıd schwer zu erforschen, da man die Stärke derselben nicht mittelst anderer Basen prüfen kann, indem grade durch Basen, ch durch sehr schwache, dieses Oxydul äusserst leicht in Me- l und in Oxyd zersetzt wird, während es gegen Säuren als ıe entschieden starke Salzbase auftritt und eine Reihe von aus- zeichneten Salzen mit starken und mit schwachen Säuren bil- t. Auch Wasser kann als schwache Base, besonders bei er- hter Temperatur wirken, und durch diese Zersetzung, welche

das Wasser als Base bewirkt, hat man die stark basischen Eigenschaften des Quecksilberoxyduls ganz verkannt. Aber wird das Quecksilberoxydul aus den Auflösungen seiner neutralen Salze durch Wasser gefällt. Nur aus dem krystallisirten basischen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches wie ein Doppelsalz aus einem noch basischeren und aus neutralen Quecksilberoxydul betrachtet werden kann, wird durch kaltes Wasser letzteres aufgelöst, während ersteres ungelöst zurückbleibt.

Desto besser kann man die stark basischen Eigenschaften bei einem andern Oxyde erkennen, das mit dem Quecksilberoxydul eine gleiche Zusammensetzung und ein ähnliches Verhalten gegen Reagentien theilt. Es ist diess das Kupferoxydul. Auch dieses zerlegt sich durch den Einfluss mehrerer Reagentien wie das Quecksilberoxydul in Oxyd und in Metall; während beim Quecksilberoxydul diess weniger der Fall ist, wenn es mit Säuren in Berührung kommt, und es vorzüglich nur durch Basen, selbst durch die schwächsten, zersetzt wird, findet beim Kupferoxydul der entgegengesetzte Fall statt. Dieses widersteht der Zersetzung durch Basen, auch wenn dieselben von starken basischen Eigenschaften sind, wird aber durch Säuren in Metall und in Oxyd zerlegt. Diess ist der Grund, weshalb wir vom Kupferoxydul nicht eine solche Reihe von ausgezeichneten Salzen wie beim Quecksilberoxydul kennen. Vorzüglich nur die Chlorwasserstoffsäure löst das Kupferoxydul ohne Zersetzung, oder sie verwandelt vielmehr dasselbe in Kupferchlorür.

In der Auflösung des Kupferchlorürs in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, welche man wie eine Oxydulauflösung betrachten kann, kann man die stark basischen Eigenschaften des Kupferoxyduls leicht erkennen. Freilich wird aus dieser Auflösung das Kupferchlorür durch Wasser als weisses Pulver gefällt, aber dieses tritt nur gegen die Chlorwasserstoffsäure als Base auf, und stumpft dessen saure Eigenschaften ab. Einen ähnlichen Erfolg wie Wasser bewirken auch starke Basen ... wenn sie in kleiner Menge zur Auflösung hinzugefügt werden; nur ein Ueberschuss derselben scheidet aus dem Chlorür Kupferoxydul ab. Wird aber die Auflösung des Chlorürs ... vermischt, mit welchem dasselbe ein leicht a... Doppelsalz bildet ... Auflösung durch Wasser ... wird, so wird ... en durch kohlensaure ...

erde kein Kupferoxydul gefällt. Man kann selbst das Ganze etwas erwärmen, ohne dass sich Oxydul niederschlägt. Es gehört also das Kupferoxydul zu den starken Basen, und ist namentlich eine weit stärkere Base als Kupferoxyd, das schon in der Kälte aus seinen Auflösungen durch kohlensaure Baryterde abgeschieden wird.

Was das Goldoxydul betrifft, so kennt man dessen basische Eigenschaften, da es in Sauerstoffsäuren nicht löslich ist, sehr wenig. Dass es aber eine nicht schwache Base sein muss, ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Cassius'schen Purpurs, der eine Doppelverbindung von zinnsaurem Goldoxydul mit zinnsaurem Zinnoxyd ist,

---

LIV.

Ueber einige molybdänsaure Salze und die Anwendung der Molybdänsäure zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Sonnenschein.

(Aus: *De Molybdaeni acido ejusq. vi in nonnulla corpora.*) *Dissert. inaug.*

Der Verf. hat eine Reihe von Verbindungen der Molybdänsäure mit Ammoniak und verschiedenen Metalloxyden dargestellt, unter denen die mit Kupferoxyd sich durch ihre deutlichen Krystalle besonders auszeichnete.

Molybdänsaures Ammoniak-Kupferoxyd.

Es wird dargestellt durch Digestion des überschüssiges Ammoniak enthaltenden molybdänsauren Ammoniaks mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat. Ist ein Ueberschuss des molybdänsauren Ammoniaks vorhanden, so bildet sich ein Salz in kleinen prismatischen Krystallen, die noch nicht näher untersucht sind. Im umgekehrten Falle scheiden sich beim Abdampfen messbare Krystalle (vierseitige schiefe Prismen) von schön blauer Farbe aus, die an der Luft bald ihren Glanz verlieren und gelblich grün werden. Diess beruht auf Verlust von Ammoniak, der jedoch

nicht über die Hälfte des Ammoniakgehalts hinausgeht. In Wasser und Alkohol löst sich das Salz nicht, sondern wird unter Ammoniakausscheidung zersetzt; dagegen löst es sich in Ammoniak und verdünnten Säuren. In Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist es zum grossen Theil löslich, weil wahrscheinlich ein Schwefelsalz aus Kupfer und Molybdän entsteht, welches in Schwefelammonium löslich ist; daher kann auch bei der Analyse jenes Salzes das Kupfer nicht auf die sonst gewöhnliche Art durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak abgeschieden werden.

Die Untersuchung wurde auf folgende Weise angestellt: durch Glühen ermittelte man den Gewichtsverlust an Ammoniak und Wasser, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron den Gehalt an Kupferoxyd. Aus der Lösung wurde die Molybdänsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt und mit einer bekannten Menge Bleioxyd geglüht. Zur directen Ermittelung des Ammoniaks wurde eine andere Probe mit Kali in einem Gasleitungsapparate geglüht und das Ammoniak, in Salzsäure aufgefangen, als Platinsalmiak gewogen.

Die Analyse ergab mit dem frisch dargestellten Salze folgendes Resultat:

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Atome		berechnet
$\dot{C}u$	27,31	26,97	27,20	$\dot{C}u$	495,6	27,09
$\dddot{M}o$	49,81	48,98	48,01	$\dddot{M}o$	896,1	48,92
NH_3	11,70	11,51	11,95	NH_3	212,5	11,61
$\dot{H}$	12,00	11,92	12,23	$2\dot{H}$	224,96	12,29

Die Formel ist also $\dot{C}u\dddot{M}oNH_3 + 2\dot{H}$.

Molybdänsaures Ammoniak-Kobaltoxyd.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht auf dieselbe Weise wie die der vorherstehenden, nur muss hier noch genauer auf den Ueberschuss des Ammoniaks geachtet werden, damit sich nicht ein unlösliches Pulver aussondere. Die dünnen prismatischen rothen Krystalle sind nicht messbar, bestehen aus

$$\dot{C}o\dddot{M}oNH_3 + \dot{H}$$

in 100 Theilen gefunden

	1.	2.	3.		berechnet
$\dot{C}o$	27,52	28,01	27,12	468,65	27,74
$\dddot{M}o$	52,84	53,42	52,90		53,03
NH_3	11,99	12,46	12,78		12,57
$\dot{H}$	6,48	6,73	6,58		6,66

Molybdänsaures Ammoniak-Nickeloxyd.

Die Darstellung und das Verhalten gegen Luft und Wasser t ganz wie die der vorhergehenden Verbindungen; durch Wasr zersetzt sich das Salz, indem eine Verbindung sich löst, die ehr Ammoniak enthält, und eine an Ammoniak ärmere ungest bleibt.

Die Zusammensetzung ist

in 100 Theilen gefunden	1.	2.	3.	berechnet	
$\dot{N}i$	27,21	27,10	26,93	469,33	27,77
$\dddot{M}o$	53,02	52,91	52,82		53,01
NH_3	12,40	12,19	12,61		12,57
$\dot{H}$	6,11	6,50	6,21		6,65

Die Formel $\dot{N}i\dddot{M}oNH_3 + \dot{H}$.

Molybdänsaures Ammoniak-Zinkoxyd.

Bereitung wie die der vorigen Verbindungen. Das Salz ildet nicht messbare seidenglänzende Krystalle.

Bestandtheile

in 100 Theilen gefunden	1.	2.	3.	berechnet	
$\dot{Z}n$	28,94	29,05	28,83	506,59	29,32
$\dddot{M}o$	51,80	51,23	50,99		51,87
NH_3	11,98	12,12	12,05		12,30
$\dot{H}$	6,16	6,24	6,02		6,51

Formel $\dot{Z}n\dddot{M}oNH_3 + \dot{H}$.

Molybdänsaure Ammoniak-Magnesia.

Bereitung wie die der vorigen. Die kleinen unmessbaren rystalle sind anfangs durchsichtig und werden mit der Zeit durchsichtig.

Zusammensetzung

in 100 Theilen gefunden	1.	2.	3.	berechnet	
$\dot{M}g$	16,81	16,51	16,15	258,14	17,45
$\dddot{M}o$	60,10	61,00	60,21		60,58
NH_3	14,07	13,89	14,11		14,37
$\dot{H}$	7,62	7,31	7,02		7,60

Formel $\dot{M}g\dddot{M}oNH_3 + \dot{H}$.

Ueber das Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure.

Sonnenschein hat auch den bekannten gelben Niederschlag, den molybdänsaures Ammoniak in phosphorsauren Salzen hervorbringt, wiederholt untersucht und ist zu der Ansicht gekommen, dass die Phosphorsäure in demselben wesentlich zur Constitution gehört, nicht, wie Struve und Svanberg meinen, eine zufällige Beimengung sei.

Er stellte denselben so dar: in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Molybdänsäure wurde 1/20 c-phosphorsaures Natron und dann Salpetersäure im Ueberschuss gegossen. Die Analyse des sogleich sich ausscheidenden gelben Pulvers geschah auf folgende Weise: bei 120° getrocknet wurde es im Platintiegel geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand. Aus einer andern Menge, in Wasser gelöst, wurde die Phosphorsäure durch Magnesia gefällt, und die Molybdänsäure alsdann durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Aus einer grossen Reihe von Analysen sind folgende drei angeführt:

	1.	2.	3.
Ammoniumoxyd und Wasser	11,23	10,91	11,40
Phosphorsäure	3,02	2,93	3,12
Molybdänsäure	86,70	86,11	85,42

Wird dieser Niederschlag lange mit verdünnter Salpetersäure, die etwas molybdänsaures Ammoniak enthält, ausgewaschen, so verändert sich die Menge der Phosphorsäure durchaus nicht. Es ist übrigens, wie bekannt, die Anwesenheit eines Ammoniaksalzes zur Erzeugung dieses gelben Salzes durchaus erforderlich. Da nun das molybdänsaure Ammoniak ein so empfindliches Reagens auf Phosphorsäure ist, so hat S. die Einwirkung anderer Verbindungen auf den entstandenen Niederschlag geprüft und gefunden, dass derselbe ist

löslich in	unlöslich in
sehr viel Wasser	molybdänsaurem Ammoniak
„ „ Alkohol	Salpetersäure
kaustischen und kohlensauren Alkalien	Salzsäure
	verdünnter Schwefelsäure
a, b, c- phosphorsaures Kali, Natron u. Ammoniak	schwefelsaurem Natron (?)
	„ Kali
*zweifach-bor*saurem Natron	„ Ammoniak

löslich in		unlöslich in
unterschwefelsaurem Natron		zweifach-weinsaurem Kali
unterschwefligsaurem „		„ -oxalsaurem „
schwefelsaurem „	(?)	Chlorkalium
essigsaurem „		Jodkalium
arseniksaurem „		Bromkalium
arsenigsaurem „		Bromnatrium
weinsaurem Kali- „		salpetersaurem Kali
oxalsaurem Ammoniak		chlorsaurem „
Phosphorsäure		salpetersaurem Natron
concentr. Schwefelsäure		Borsäure
		Weinsäure
		Oxalsäure.

Bemerkenswerth ist, dass bei erhöhter Temperatur (100°) die Arseniksäure ebenfalls im molybdänsauren Ammoniak einen gelben Niederschlag verursacht, der ungefähr 7 p. C. Arseniksäure enthält und in seinem Verhalten dem phosphorsäurehaltigen sehr ähnlich ist. Da nun bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung durch Arseniksäure entsteht, und die molybdänsaure Ammoniak-Magnesia ein leicht lösliches Doppelsalz ist, so kann man auf diese Weise *das Arsen* am besten *von Molybdän quantitativ scheiden.* Man hat nur beide Metalle in die Säuren zu verwandeln, die ammoniakalische Lösung der letztern durch Magnesia zu fällen, und die arsensaure Ammoniak-Magnesia auf die gewöhnliche Weise zu bestimmen.

Um die Molybdänsäure zur quantitativen Ermittelung der Phosphorsäure zu benutzen, verfährt S. auf folgende Weise: er macht eine grosse Menge einer Lösung von 1 Th. Molybdänsäure, 8 Th. Ammoniak und 20 Th. Salpetersäure vorräthig und setzt davon zu den in Salpetersäure gelösten phosphorsauren Salzen so viel hinzu, dass die Menge der Molybdänsäure ungefähr das 30fache von der im Salze enthaltenen Phosphorsäure beträgt. Die Flüssigkeit mit dem entstandenen gelben Niederschlag wird einige Stunden in gelinder Wärme digerirt und der Niederschlag dann mit derselben Lösung, durch welche die Fällung bewirkt ist, ausgewaschen. Derselbe wird hierauf in Ammoniak auf dem Filter gelöst und aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Magnesiasalz die Phosphorsäure gefällt.

Als Belege sind die Analysen künstlicher Gemenge und eines

Wawellits von Allendorf gegeben, aus denen auf die angegebene Weise die Phosphorsäure fast völlig genau der Rechnung entsprechend erhalten wurde.

1\. 1,765 Gr. $\dot{Na}_2\dot{H}\overset{.....}{P}+24\dot{H}$ gaben

		die Rechnung verlangt
$\dot{Na}$	0,307	0,306
$\overset{.....}{P}$	0,350	0,351
$\dot{H}$	1,106	1,108

2\. 1,234 $\dot{Mg}_2\overset{.....}{P}$ gaben

		die Rechnung verlangt
$\dot{Mg}$	0,45	0,452
$\overset{.....}{P}$	0,779	0,781

3\. 0,948 Gr. $\overset{...}{Fe}\overset{.....}{P}$ gaben

		die Rechnung verlangt
$\overset{...}{Fe}$	0,500	0,501
$\overset{.....}{P}$	0,444	0,446

4\. 1,041 $\overset{...}{Al}\overset{.....}{P}$ gaben

		die Rechnung verlangt
$\overset{...}{Al}$	0,435	0,435
$\overset{.....}{P}$	0,605	0,605

5\. 0,832 $\dot{Ca}_3\overset{.....}{P}$ gaben

		die Rechnung verlangt
$\dot{Ca}$	0,449	0,450
$\overset{.....}{P}$	0,380	0,381

6\. 0,213 $\dot{Ca}_3\overset{.....}{P}$ + 0,31 $\overset{...}{Al}\overset{.....}{P}$ + 0,231 $\dot{Mg}_2\overset{.....}{P}$ + 0,560 gaben

		die Rechnung verlangt
$\dot{Ca}$	0,113	0,116
$\overset{...}{Al}$	0,127	0,130
$\dot{Mg}$	0,084	0,085
$\overset{...}{Fe}$	0,295	0,297
$\overset{.....}{P}$	0,679	0,686
	1,298	1,314

Der Wawellit lieferte folgendes Resultat in 100 Theile

$\overset{...}{Al}$	35,76
$\dot{Ca}$	0,86
$\overset{.....}{P}$	32,16
$\overset{...}{Si}$	2,70
$\dot{H}$	28,32
Eisen	Spur.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass a- und b-Phos-
orsäure durch molybdänsaures Ammoniak nicht gefällt werden,
nigstens geschieht nicht eher die Fällung, als bis sie in c-
osphorsäure umgewandelt sind.

LV.
Ueber die Ammoniakverbindungen des Platins.*)

Von

Ch. Gerhardt.

(Aus den *Compt. rend. des travaux de Chimie, 1850 p. 273,* vom Verf. mitgetheilt.)

Bei Betrachtung der merkwürdigen Verbindungen, welche
as Ammoniak mit dem Platinchlorür bildet, ist in mir oft die
rage entstanden, ob man nicht mit dem Chlorid desselben Me-
lles eine parallele Reihe darstellen könnte, deren Glieder Sta-
ilität genug besässen, um nach Art der Salze von Reiset und
'eyrone auf andere Salze übergetragen zu werden. Mit Pla-
nchlorid und Ammoniak direct erhält man keine befriedigenden
esultate. Kane**) scheint zwar ein ammoniakalisches Platin-
ılorid dargestellt zu haben, der erhaltene Körper besitzt aber
ınz andere Eigenschaften, als die in Rede stehenden Verbin-
ıngen. Eine ähnliche Verbindung, die von Laurent und mir
uerdings beschrieben worden ist, hat uns noch nicht be-
mmte***) Reactionen gegeben.

Es existirt nur das zweifach ammoniakalische Chlorid, das
ılorid der interessanten Reihe von Gros,†) das sich wie
e ammoniakalischen Platinchlorürverbindungen verhält und
ch auch wiederum Verschiedenheiten zeigt, die, dem ersten
ıschein nach, jeden Parallelismus zwischen beiden Reihen aus-
schliessen scheinen.

---

*) Ein kurzer Auszug dieser Arbeit ist bereits Bd. LI. p. 351 mit-
theilt worden. D. Red.

**) *Philos. Transactions 1842. II. p. 275.*

***) *Compt. rend. des trav. de Chim. 1849 p. 113.*

†) *Annales de Chimie et de Phys. LXIX. p. 213.*

Neuerdings hat Raewsky*) die Geschichte des Platins mit einer neuen Reihe ammoniakalischer Verbindungen bereichert, welche aber einem unbekannten Chlorür, das merkwürdigerweise über dem Chlorid liegen würde, entsprächen. Eine von der Academie ernannte Commission, bestehend aus den Herren Chevreul, Dumas und Pelouze, hat alle von Raewsky angegebenen Resultate bestätigt gefunden.**)

Als die Arbeit von Raewsky erschien, erklärte ich sogleich, dass ich die Resultate derselben, ungeachtet der hohen Sanctionirung, nicht annehmen könnte.***) stimmen sie auch überein mit der dualistischen Doctrin, so stehen dieselben in directem Widerspruche mit den von Laurent und mir aufgestellten Ideen. Eine solche Behauptung aber durfte, im Angesichte drei so wichtiger Gegner, sich nicht nur auf eine einfache Kritik beschränken: sie legte mir vielmehr die Pflicht auf, meine Ansicht durch Versuche zu bestätigen.

Ich lege hiermit die erhaltenen Resultate dem Urtheile der Chemiker vor. Ich hoffe ihnen beweisen zu können, dass die Formeln von Raewsky auf ungenaue Analysen basirt sind, und dass seine neuen Verbindungen dem Platinchlorid und den Gros'schen Salzen entsprechen.

Die Beziehungen aufzufinden, welche zwischen diesen Salzen und denen von Raewsky, und den beiden Reihen der ammoniakalischen Platinchlorürverbindungen stattfinden, diess war die Aufgabe, die ich in der gegenwärtigen Abhandlung zu lösen bemüht war.

Durch einfache Vergleichung gelang es mir, eine Lücke in der Reihe der Platinverbindungen auszufüllen; ich dachte nämlich an die Bildungsweise des ammoniakalischen Platinchlorids vermittelst Chlor und der einen der ammoniakalischen Platinchlorürverbindungen von Reiset,

zweifach Amm.-Chlorür oder Chlorür der ersten Reihe von Reiset	zweifach Amm.-Chlorür oder Chlorür von Gros
$PtCl, 2NH_3$	$PtCl_2, 2NH_3$

*) *Annales de Chimie et de Phys. XXII. p. 278.*
**) *Compt. rend. de l'Academie XXV. p. 794.*
***) *Compt. rend. des travaux de Chim. 1848. p. 315.*

glaubte, dass das wirkliche Ammoniak-Platinchlorid durch die
wirkung von Chlor auf das andere Reiset'sche Chlorür er-
gt werden müsste:

Ammoniak-Chlorür oder Chlorür der zweiten Reihe von Reiset	das gesuchte Ammoniak-Chlorid
$PtClNH_3$	$PtCl_2, NH_3$.

Der Versuch hat meine Voraussicht vollkommen bestätigt.
Darstellung des gesuchten Körpers war leicht auszuführen.

Meine neue Chlorverbindung ist durch ihre Reactionen eben
interessant, als die Ammoniak-Platinchlorürverbindungen, sie
setzt andere Salze und entwickelt mit Aetzkali gekocht kein
imoniak. Beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd,
iält man Chlorsilber und eine salpetersaure Ammoniakverbin-
ng, in welcher das Ammoniak eben so wie in den Reiset'-
ıen Salzen maskirt ist. Meiner Ansicht nach ist meine Chlor-
rbindung und das Chlorür von Gros eben so wie ihre Deri-
te für die *Platinoxydsalze* das, was die Verbindungen von
ıiset für die *Platinoxydulsalze* sind.

Diese Behauptung bedarf der Erläuterung. Ich habe schon
lher angegeben, auf welche Weise ich die Salze von Reiset,
ch einer allgemeinen von Laurent und mir aufgestellten
ieorie betrachte. Nach dieser Theorie sind diese Salze Am-
ıniaksalze, in welchen ein Aequivalent Wasserstoff durch Pt=
atinosum ersetzt worden ist.

Die Salze der zweiten Reihe von Reiset enthalten Platin-
ımoniak:

$$NH_2Pt:$$

ı nenne sie *Platosaminsalze*. Die Salze der ersten Reihe
n Reiset enthalten:

$$N_2H_5Pt.$$

h. zwei Moleküle Ammoniak zu einem einzigen verdichtet.
diesen Salzen ist H vertreten durch Pt. Ich nenne sie *Di-
ıtosaminsalze*. Demzufolge sind die beiden entsprechenden
ımoniak-Chlorüre:

Chlorwasserstoffsaures Platosamin $ClH, NH_2Pt = PtCl, NH_3$,
Chlorwasserstoffsaures Diplatosamin $ClH, N_2H_5Pt = PtCl, 2NH_3$.

Man bemerkt, dass Pt, welches in diesen Salzen H vert[illegible] nichts anders ist, als der ***Rückstand*** des Platinchlorürs, das [illegible] Chlor abgegeben und dasselbe zur Entziehung von einem [illegible] H des Ammoniaks verwendet hat.

Wenn man nun, anstatt dem Ammoniak durch Platinchl[illegible] PtCl Wasserstoff zu entziehen, diese Wasserstoffentziehung [illegible] hypothetischem Wege mittelst Chlorid $PtCl_2$ oder pt_2Cl_2 ausfü[illegible] indem man dabei pt_2 Platinicum denselben Werth wie Pt b[illegible] legt, so sieht man, dass die Aequivalente Chlor (Cl_2) des Chlor[illegible] dem Ammoniak zwei Aequivalent Wasserstoff entziehen müss[illegible] welche bei den Wasserstoffaequivalenten sich durch den Rück[illegible] stand pt ersetzt finden. Von diesem Standpunkte aus werde[illegible] die beiden Ammoniakchloridverbindungen, die eine ein *Plati[illegible] aminsalz*, das andere ein Diplatinaminsalz, vollkommen den v[illegible] stehenden Reiset'schen Salzen entsprechend:

Zweifach chlorwasserstoffsaures Platinamin $2ClH, N\,Hpt_2 = PtCl_2, NH_3$,

Zweifach chlorwasserstoffsaures Diplatinamin $2ClH, N_2H_4pt_2 = PtCl_2, 2NH_3$.

Das zweifach chlorwasserstoffsaure Diplatinamin ist nicht[illegible] anderes, als das Chlorür von Gros, das zweifach chlorwasser-stoffsaure Platinamin ist mein neues Chlorür. Vermittelst dieses letztern erhält man leicht ein neutrales Nitrat und andere Salze. Die Entziehung von Chlor aus dem Gros'schen Chlorür ist nicht so leicht auszuführen, da das Diplatinamin eine merkwürdige Neigung besitzt, mit Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren Doppelsalze zu bilden. Der allgemein verbreiteten Ansicht zufolge ist die Base der Gros'schen Salze eine gechlorte Base; man stützt sich dabei entweder darauf, dass das Chlor durch Silbersalze nur unvollständig gefällt wird, oder, dass das Chlor in die Salze übergeht, die man daraus durch doppelte Zersetzung darstellt. Ich bemerke aber hierbei, dass man mit demselben Rechte in dem Gros'schen schwefelsauren Salze die Elemente der Schwefelsäure als zu der Base gehörig betrachten kann, denn das erwähnte *schwefelsaure Salz wird durch Barytsalze nicht gefällt.* Es scheint mir angemessener zu sein, das Chlorür von Gros von der allgemeinen Theorie der Ammoniakverbindungen aus zu betrachten und die anderen, von diesem Chemiker

;hriebenen Salze als Doppelsalze der Chlorwasserstoffsäure
Salpetersäure, der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure
. w. anzusehen. Ich fand in der That, dass man durch sal-
ersaures Silberoxyd nur die Hälfte der Chlorwasserstoffsäure
iehen kann, so dass man eine neue Reihe von Doppelsalzen
ilt (die, wie ich später zeigen werde, identisch mit den von
ewsky dargestellten sind). Setzt man zu denselben Chlor-
serstoffsäure, so regenerirt sich das Chlorür von Gros. Die
lärung dieser Erscheinungen würde weit complicirter sein,
in man in allen diesen Salzen eine gechlorte Base annehmen
lte. Uebrigens ist es mir gelungen, wie ich weiter unten
;en werde, chlorfreie Salze zu erhalten.

Die Base meiner Salze ist also eben so wie die der Salze
Reiset und Gros nur *Ammoniak*, welches anstatt des
sserstoffs entweder eine aequivalente Menge Platinosum oder
tinicum enthält; sie ist also analog den Ammoniakbasen von
urtz, in welchen der Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl
setzt worden ist. Hierbei wird man bemerken, dass das Uni-
system, nach welchem ein Metall mehrere Aequivalente haben
on (z. B. das Platin zwei: Platinosum, Platinicum), nur gene-
isirt, indem es auf die sogenannten einfachen Körper ein
incip anwendet, das von allen Chemikern für zusammengesetzte
uppen der organischen Chemie für ein richtiges anerkannt
rden ist. Denn man unterscheidet das Aequivalent CH_2
thylen von dem Aequivalent C_2H_4 ölbildendes Gas, das jedoch
selben Elemente in denselben Verhältnissen enthält. Man
t, beide Körper enthalten denselben Kohlenwasserstoff, aber
verschiedener Condensation, welche letztere die Verschiedenheit
Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe, so wie die ihrer
bindungen bedingt. Dasselbe Räsonnement wende ich nun
das Platin und die Metalle im Allgemeinen an, denn dass
se Körper in der That einfache Stoffe seien, ist noch keines-
gs mathematisch bewiesen. Ich behaupte, dass die Platin-
dverbindungen Platinicum $pt = Pt^1/_2$ enthalten, das nur halb
viel als das Platinosum Pt wiegt und denselben Platz in den
tinoxydulverbindungen einnimmt, gerade so, wie die Holz-
stverbindungen Methylen CH_2 enthalten, das nur halb so viel
gt, als das ölbildende Gas C_2H_4, obgleich es denselben Platz
den Weingeistverbindungen einnimmt.

I. Platinaminsalze.

Sie enthalten Ammoniak, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Platinicum ($pt_2 = Pt$):

$$NHpt_2$$

ersetzt worden sind. Mit Kali entwickeln sie kein Ammoniak. Man erhielt mehrere derselben durch doppelte Zersetzung mit Hülfe von neutralem salpetersauren Salze.

Eine gesättigte und kalte Lösung von neutralem salpetersauren Platinamin zeigt folgende Reactionen:

mit Kali	geringen gelblich-weissen Niederschlag von Platinamin, der sich leicht in Säuren löst;
mit Ammoniak	dieselbe Erscheinung;
mit kohlens. Natron	gelblich-weissen krystallinischen Niederschlag;
mit oxals. Ammoniak	reichlichen gelblich-weissen Niederschlag, der oft unter dem Mikroskop aus einer grossen Menge Kreuze bestehend erscheint, die aus farrenkrautähnlichen Blättchen bestehen;
mit schwefels. Natron	kein Niederschlag;
mit phosphors. Natron	weisser flockiger Niederschlag, der sich in überschüssigem phosphorsauren Natron löst.

Alle Platinaminsalze sind mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt und in Wasser wenig löslich. Die Reaction mit Chlorwasserstoffsäure ist hier am meisten characteristisch. Wenn man diese Säure zu einer Lösung eines Platinaminsalzes setzt, so wird die Lösung dunkler; erhitzt man sie bis zum Sieden, so schlägt sich ein citronengelbes krystallinisches Pulver nieder, das unter dem Mikroscop aus mehr oder minder modificirten Octaedern bestehend erscheint. Es besteht aus zweifach chlorwasserstoffsaurem Platinamin.

Platinamin.

Man erhält dieses Alkali krystallisirt, wenn man überschüssiges Ammoniak zu einer siedenden Lösung von neutralem salpetersauren Platinamin setzt. Die Wände des Ballons überziehen sich mit einer grossen Menge kleiner, sehr glänzender *Krystalle*, welche sehr fest anhängen und an Quantität schnell

zunehmen. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch destillirtes Wasser und erhitzt dasselbe bis zum Sieden. Das Platinamin ist in Wasser fast unlöslich, löst sich von den Wänden los und setzt sich in Form eines schweren, gelben, sehr glänzenden, krystallinischen Pulvers ab. Unter dem Niederschlage erscheint es in Gestalt kleiner rhombischer Prismen, die oft an den Kanten und Ecken abgestumpft sind. Durch Abdampfen der abgegossenen ammoniakalischen Flüssigkeit erhält man eine neue Quantität Platinamin. Beim Trocknen bei 130° erleiden die Krystalle keinen Gewichtsverlust.

0,300 Gr. gaben 0,197 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,091 Gr. Wasser.

0,300 Gr. gaben 27 Cubikcentim. Stickstoff bei 758 Millimetern und 21°.

In 100 Theilen:

Platin	65,66
Wasserstoff	3,36
Stickstoff	9,70
Sauerstoff	21,28
	100,00

Diese Zahlen stimmen überein mit der Formel des Platinamins mit zwei Aequivalenten Krystallwasser:

$$NHpt_2 + 2\ Aeq.$$

Diese Formel erfordern:

Pt	99	66,00
N_5	5	3,33
N	14	9,33
O_2	32	21,34
	150	100,00

Vorstehende Formel enthält die Elemente des Wassers, des Ammoniaks und des Platinoxydes.

Wenn man Platinamin in einem kleinen verschlossenen Röhrchen erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und Wasser und es bleibt metallisches Platin zurück. Es löst sich in der Wärme leicht in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure. Siedendes Kali entwickelt daraus keine Spur Ammoniak und löst es nicht auf.

Mit einer grossen Anzahl Säuren bildet das Platinamin krystallisirbare Salze. Die Salze sind neutral oder sauer.

Zweifach chlorwasserstoffsaures Platinamin.

Dieses Salz ist das Material, aus welchem alle Platinaminverbindungen dargestellt werden. Man erhält es auf folgende

Weise. Man stellt zuerst chlorwasserstoffsaures (das Chlorür der ersten Reihe von Reiset) dar, der Wärme Platinchlorür in Ammoniak löst, di Trockne verdampft. den Rückstand pulvert un Schale erhitzt, bis die Hälfte seines Ammoniaks f und bis man nur noch wenig Salmiakdämpfe ent Man wäscht es mit kaltem Wasser, um das Diplato zulösen, das nicht in chlorwasserstoffsaures Pla wandelt worden ist, vertheilt den Rückstand in die Flüssigkeit bis zum Sieden und leitet durch Strom Chlorgas. Das chlorwasserstoffsaure Platos gelb und verwandelt sich in ein schweres, citron zendes Pulver, das gänzlich aus Octaedern oder tionen desselben besteht. Die Einwirkung ist anzusehen, wenn ein Tropfen der überstehend unter das Mikroscop gebracht, keine farblosen chlorwasserstoffsaurem Platosamin mehr zeigt, son Krystalle von zweifach chlorwasserstoffsaurem Plati

Das letztere Salz ist unlöslich in kaltem wenig löslich in siedendem, so wie in Wasser, da stoffsäure enthält.

I. 0,300 Gr. gaben 0,158 Gr. Platin.
0,300 Gr. gaben 0,048 Gr. Wasser.
0,200 Gr. gaben 0,308 Gr. Chlorsilber.
0,300 Gr. gaben 20 Kubikcentimeter Sticks Millimetern und 17°.

II. 0,229 Gr. aus dem neutralen Nitrat mit Ch säure gefällt, gaben 0,121 Gr. Platin.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Platin	52,67	52,88
Wasserstoff	1,77	,,
Chlor	38,09	,,
Stickstoff	7,43	,,

Diese Resultate entsprechen einer Verbindung Aequivalenten Platinchlorid und Ammoniak:

$$PtCl_2, NH_3 = 2ClH, NHpt_2$$

Die Berechnung verlangt:

Pt	99	52,94
H_3	3	1,60
Cl_2	71	37,97
N	14	7,49
	187	100,00

Verbindung löst sich in siedendem Ammoniak voll-
ıf; aus der Lösung setzt sich beim Abdampfen ein
ystallinischer Niederschlag von zweifach chlorwasser-
ı Diplatinamin (Chlorür von Gros) ab. Denn:

$$2ClH, NHpt_2 + NH_3 = 2ClH, N_2H_4pt_2$$

ntrirte und siedende Salpetersäure und Schwefelsäure
se Verbindung nicht an. Kali entwickelt daraus weder
lte noch in der Wärme Ammoniak; siedendes Kali
er eine goldgelbe Lösung. Säuren erzeugen in dieser
ıen rehfarbenen Niederschlag, der in siedender Essig-
slich ist.

Niederschlag verhält sich nicht wie das Platinamin;
cheint demnach bei der Lösung des Platinamins eine
Wirkung auszuüben, durch welche das Platinamin um-
wird.

rystalle des zweifach chlorwasserstoffsauren Platin-
ındern sich nicht, wenn man dieselben mit einer con-
Lösung von Platinchlorid sieden lässt.

Neutrales salpetersaures Platinamin.

ieses Salz darzustellen, kocht man das zweifach chlor-
saure Salz in einer grossenMenge Wasser zertheilt, mit
ng von salpetersaurem Silberoxyd, bis sich kein Chlor-
r niederschlägt.

filtrirt siedend; das salpetersaure Salz schlägt sich
lten in Gestalt eines sandigen, krystallinischen, gelbli-
rs nieder. Wenn das Sieden mit einem geringern
ss von salpetersaurem Silberoxyd nicht lange Zeit
gesetzt worden war, so befindet sich in der Flüssig-
gewisse Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes un-
In diesem Falle ist die filtrirte Flüssigkeit noch sehr
giebt mit der Zeit Chlorsilber. Wenn man aber die
vierundzwanzig Stunden lang stehen lässt, so ist die
vollständig und man braucht nur den zuerst entstan-
stallinischen Absatz mit Wasser sieden zu lassen, um
es Chlorsilber abzuscheiden.

ıus einer gesättigten Lösung in der Siedehitze abge-
ı Krystalle des salpetersauren Salzes sind gewöhnlich
nengeballt, dass sich ihre Form unter dem Mikroskope

nicht bestimmen lässt. Man erkennt die Krystallform besser, wenn man nicht wartet, bis sich alles Salz abgesetzt hat, oder wenn man die Lösung abdampft und die zuerst sich abscheidenden Krystallrinden, die sich auf der Oberfläche bilden, prüft; es sind dann Rhomben oder hexagonale Tafeln.

Dieses Salz ist im kalten Wasser wenig löslich, leichter in siedendem. Die Lösung ist hellgelb gefärbt und röthet Lakmus. In Wasser, das schon Salze gelöst enthält, ist es bei weitem weniger löslich.

I. 0,300 Gr. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,139 Gr. Platin.

II. 0,300 Gr. des vorstehenden, unkrystallisirten Salzes gaben 0,139 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,077 Gr. Wasser.

0,200 Gr. gaben 23 Kubikcentim. Stickstoff bei 17° u. 765 Millimeter.

III. 0,281 Gr. eines anderen Präparats gaben 0,130 Gr. Platin.

0,263 Gr. gaben 0,072 Gr. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Platin	46,33	46,33	46,27
Wasserstoff	„	2,84	3,03
Stickstoff	„	13,00	„
Sauerstoff	„	37,83	„
		100,00	

Daraus folgen die Verhältnisse:

Pt	99	46,47
H_6	6	2,81
N_2	28	13,14
O_5	80	37,58
	213	100,00

Diese Verhältnisse drücken die Zusammensetzung des neutralen salpetersauren Platinamins mit zwei Aequiv. Wasser aus:

$$NHO_3, NHpt_2 + 2Aeq.$$

nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(N_2O_5, PtO_2 + N_2H_6 + 3Aeq.)$$

In der Kälte wird die Lösung dieses Salzes durch Chlorwasserstoffsäure nicht gefällt; ein geringes Erhitzen ist aber hinreichend, damit sich das zweifach chlorwasserstoffsaure Platin*amin in gelben* Octaedern absetze.

Zweifach salpetersaures Platinamin.

Man erhält diesen Körper leicht, wenn man überschüssige Salpetersäure zu der Lösung des neutralen salpetersauren Salzes setzt und die Lösung durch Abdampfen concentrirt. Nachdem der grösste Theil der überschüssigen Säure verjagt worden ist, erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die unter dem Mikroskope als aus Prismen bestehend erscheint. Um es zu reinigen, wäscht man das Product mit kaltem Wasser, worin es durchaus unlöslich ist. Es erscheint im trocknen Zustande in Gestalt eines gelblichen Pulvers. In siedendem Wasser ist es nur sehr wenig löslich; salpetersäurehaltiges Wasser löst es leicht auf, besonders in der Wärme und setzt sich beim Erkalten krystallinisch ab.

I. 0,300 Gr. gaben 0,1235 Gr. Platin.
   0,300 Gr. gaben 0,038 Gr. Wasser.
   0,200 Gr. gaben 31 Kubikcentimeter Stickstoff bei 765 Millim. und 18°.

II. 0,200 Gr. eines andern Präparats gaben 0,0825 Gr. Platin.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Platin	41,17	41,25
Wasserstoff	1,40	"
Stickstoff	17,42	"
Sauerstoff	39,85	"
	100,00	

Diese Zahlen geben folgende Verhältnisse:

Pt	99	41,25
H_3	3	1,25
N_3	42	17,50
O_6	96	40,00
	240	100,00

Daraus folgt für die Zusammensetzung des zweifach salpetersauren Platinamins $2NHO_3, NHpt_2$

oder nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(2N_2O_5), PtO_2 + N_2H_6).$$

Neutrales oxalsaures Platinamin.

Wenn man oxalsaures Ammoniak zu einer Lösung von neutralem salpetersauren Platinamin setzt, so erzeugt sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der sich im siedenden Wasser löst. Aus dieser Lösung scheidet er sich beim Erkalten in Gestalt von Blättchen aus.

Ich habe den bei 120° getrockneten Niederschlag, nachdem derselbe in kaltem Wasser, in welchem er sich nicht löst, ausgewaschen worden war, analysirt. Er erscheint dann in Gestalt eines eigelben Pulvers.

0,300 Gr. gaben 0,1595 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,068 Gr. Kohlensäure und 0,079 Gr. Wasser.

0,200 Gr. gaben 14 Kubikcentimeter Stickstoff bei 755 Millimeter und 21° C.

In 100 Theilen:

Platin	53,16
Kohlenstoff	6,19
Wasserstoff	2,92
Stickstoff	7,93
Sauerstoff	29,80
	100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel des neutralen oxalsauren Platinamins mit drei Aequivalenten Krystallwasser:

$$C_2H_2O_4,\ 2NHpt_2 + 3\,\text{Aeq.}$$

(nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$C_2O_3,\ PtO_2 + N_2H_6 + 2\,\text{Aeq.})$$

Diese Formel erfordert:

Pt_2	198	53,22
C_2	24	6,45
H_{10}	10	2,68
N_2	28	7,52
O_7	112	30,13
	372	100,00

Dieses Salz explodirt eben so wie das oxalsaure Silberoxyd und giebt eine reichliche Menge Wasser, Ammoniak und metallisches Platin. Es ist daher nothwendig, es vor dem Glühen behufs der Bestimmung des Platins mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten.

Zweifach schwefelsaures Platinamin.

Platinamin löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Wenn man die Lösung durch Abdampfen concentrirt, so scheidet sich das Salz auf der Oberfläche als Salzhaut ab. Man dampft die Flüssigkeit fast bis zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus; das Salz bleibt ungelöst zurück. Nach dem Trocknen erscheint es als gelbes Pulver, ist von saurem Geschmack und in heissem Wasser ziemlich löslich.

0,300 Gr. trocknes Salz gaben 0,138 Gr. Platin.

In 100 Theilen:

Platin 46,00

Aus dieser Bestimmung folgt, dass das Salz, welches man direct aus Platinamin und Schwefelsäure erhält, ein saures Salz ist von der Formel: $SO_4 H_2, NHpt_2$ welche erfordert:

Pt	99	46,69
H_3	3	—
N	14	—
S	32	—
O_4	64	—
	212	

II. Diplatinaminsalze.

Man erhält sie durch die Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor auf die Diplatinaminsalze (erste Reihe von Reiset).

Sie enthalten als Base zwei Moleküle Ammoniak zu einem einzigen verdichtet, oder mit andern Worten, in welchem zwei Aequiv. Wasserstoff durch zwei Aequivalent Platinamin ($pt_2 = Pt$) ersetzt worden sind:

$$N_2 H_4 pt_2$$

Es sind deshalb darin enthalten alle Elemente der Platinaminsalze plus Ammoniak, denn:

$$N_2 H_4 pt_2 = NHpt_2 + NH_3$$

sie entwickeln deshalb beim Uebergiessen mit concentrirter Kalilösung auch Ammoniak; ebenso erhält man zweifach chlorwasserstoffsaures Diplatinamin durch Sieden von zweifach chlorwasserstoffsaurem Platinamin mit Ammoniak. Demzufolge lassen sich die Diplatinaminsalze betrachten als Doppelverbindungen von Platinaminsalzen und Ammoniaksalzen. Diese Anschauungsweise findet darin eine mächtige Stütze, dass eine grosse Anzahl von Diplatinaminsalzen sauer sind und zwei Säuren enthalten, so dass sie, wenn man darin Ammoniak und Platinamin annimmt, sie neutrale Doppelsalze vorstellen. Diese Theorie würde aber allen Parallelismus zwischen den Ammoniakverbindungen des Chlorids und den des Chlorürs zum Verschwinden bringen, weil man in diesem Falle nur eine einzige Base für das Chlorid haben würde.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, das Diplatinamin zu isoliren. Aus der neutralen salpetersauren Lösung wird es weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt.

Das Diplatinamin bildet drei Arten von Salzen, nämlich Aequisalze (équisels), Sesquisalze und Bisalze. Diese Base zeichnet sich durch die Neigung aus, Doppelsalze mit zwei Säuren zu bilden. Zu dieser Classe von Doppelsalzen, die sich besonders durch die Beständigkeit ihres Typus bei den doppelten Zersetzungen auszeichnen, gehören die von Gros entdeckten Salze und diejenigen, die neuerdings von Raewsky beschrieben worden sind. Sie bilden saure Diplatinaminsalze, die Chlorwasserstoffsäure und eine andere Säure als Säuren enthalten.

Die allgemeine Formel der Salze von Gros ist gleich der des zweifach chlorwasserstoffsauren Diplatinamins, in welcher die Hälfte der Chlorwasserstoffsäure durch eine andere Säure AcH ersetzt worden ist, welche die nämliche Menge basischen Wasserstoffs enthält:

$$\left.\begin{matrix} AcH \\ Cl\,H \end{matrix}\right\} N_2H_4pt_2.$$

Diese Formel kann auch verdoppelt werden zu:

$$\left.\begin{matrix} 2\,AcH,\ N_2H_4pt_2 \\ 2\,ClH,\ N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

In den Salzen Raewsky's finde ich nach den von mir angestellten Analysen, dieselben Elemente, minus ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure, d. h.:

$$\left.\begin{matrix} 2AcH,\ N_2H_4pt_2 \\ ClH,\ N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

Diese Verhältnisse lassen sich auch ausdrücken durch:

$$\left.\begin{matrix} AcH \\ \frac{1}{2}ClH \end{matrix}\right\} N_2H_4pt_2.$$

Mit andern Worten: *Die Salze Raewsky's sind Diplatinaminsesquisalze, während die Salze von Gros Bisalze derselben Base sind.*

Die Anhänglichkeit der Chlorwasserstoffsäure in diesen Salzen hat die Annahme veranlasst, dass das Chlor einen integrirenden Bestandtheil der Base von Gros und Raewsky ausmache. Beide Chemiker nehmen in ihren Salzen je eine eigenthümliche chlorhaltige Base an. Ich habe meinerseits ohne Erfolg versucht, nichtgechlorte Diplatinaminsalze zu erhalten; ich versuchte sowohl das Chlorür von Gros mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, als auch das salpetersaure Salz von Raewsky lange Zeit mit sehr saurem salpetersauren Silberoxyd sieden zu lassen. Dieser ungünstige Erfolg scheint der Hypo-

se der gechlorten Basen günstig zu sein. Weiter unten wird a aber sehen, dass die nichtgechlorten Salze leicht durch ein eres Mittel erhalten werden können; dass das neutrale nicht-hlorte salpetersaure Salz das Chlorür von Gros auf Zusatz Chlorwasserstoffsäure fällt; dass das Chlorür und das sal-ersaure Salz von Gros *) sich durch doppelte Zersetzung in petersaures Salz von Raewsky verwandeln können und um-.ehrt; dass endlich das salpetersaure Salz von Raewsky enfalls durch doppelte Zersetzung das Chlorür von Gros **) eugt. Es ist daher augenscheinlich in allen diesen Salzen selbe Base enthalten und diese Base kann nur Diplatin-in sein.

Zweifach chlorwasserstoffsaures Diplatinamin.

Dieses Salz ist zuerst von Gros mit Hülfe seines Nitrats d Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle dargestellt worden. bildet sich auch nach Reiset, wenn man Chlor durch eine sung von chlorwasserstoffsaurem Diplatinamin leitet. Ich fand se letzte Methode bei weitem vorzüglicher als die erstere, d habe sie stets mit Erfolg angewendet. Die Eigenschaften ses Salzes sind von meinen Vorgängern so vollständig be-rieben worden, dass ich darauf bezüglich nichts hinzuzusetzen be, wohl aber muss ich einige neue Bildungsweisen dieser rbindungen erwähnen.

Ich habe schon früher in meinen Compt. rend. (1848 p. 315) geführt, wie sehr die von Raewsky bei der Analyse seines orwasserstoffsauren Salzes erhaltenen Resultate sich der Zu-ommensetzung des Chlorürs von Gros nähern, und ich hatte r bei dieser Gelegenheit erlaubt, hinsichtlich der Genauigkeit · Resultate des russischen Chemikers einige Zweifel auszu-echen. Jetzt kann ich mit Gewissheit sagen, dass die beiden lze vollkommen identisch sind. Ich habe in der That nicht geringste Differenz gefunden, und die beiden weiter unten gegebenen Bestimmungen werden die Identität bestätigen.

Eine andere Methode, das zweifach chlorwasserstoffsaure latinamin zu erhalten, besteht darin, mit Ammoniak das ent-

*) Durch salpetersaures Silberoxyd.

**) Durch Chlorwasserstoffsäure.

sprechende Platinaminsalz zu kochen. Wenn die Auflösung endigt ist, verjagt man das überschüssige Ammoniak durch dampfen. Das Salz setzt sich dann in Gestalt eines hellge krystallinischen Pulvers ab. Geht das Abdampfen des Ammo langsam vor sich, so sind die Krystalle so deutlich, dass unter dem Mikroskope vollkommen ausgebildete Octaede kennt. Säuren erzeugen in der wässrigen Lösung einen we Niederschlag.

Endlich stellt man das zweifach chlorwasserstoffsaure dar, indem man zu einer Lösung des weiter unten beschrieb neutralen salpetersauren Diplatinamins Chlorwasserstoff setzt.

I. 0,300 Gr. aus dem Raewsky'schen Nitrat mit C wasserstoffsäure gefällt, gaben 0,1455 Gr. Platin.
0,250 Gr. gaben 0,069 Gr. Wasser.

II. 0,300 Gr. mittelst Ammoniak und zweifach chlorwa stoffsauren Platinamin erhalten, gaben 0,145 Gr. P
0,300 Gr. gaben 0,086 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Platin	48,50	48,33
Wasserstoff	3,06	3,18

Die Formel des zweifach chlorwasserstoffsauren Dip amins verlangt:

			Analysen v. Raewsky	
Pt	99	48,53	47,30	47,10
H_6	6	2,99	2,66	2,70
Cl_2	71	34,30	31,30	13,50
N_2	28	13,68	13,40	13,50
	204	100,00	100,00	100,00

In der Kälte entwickelt Kali aus dem zweifach chlorwa stoffsauren Diplatinamin kein Ammoniak; beim Sieden ist eine geringe Ammoniakentwickelung zu bemerken. Ein ' des Salzes löst sich im Kali mit gelber Farbe auf, ein an Theil bleibt in weissgelben Flocken zurück, die sich wen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure lösen. Der gelöste ' wird durch Säuren in reichlicher Menge gefällt. Es gelang nic' ' "esen Salzen Niederschläge zu erzeugen, namer sserstoffsäure keine Octaeder von zweifach c urem Platinamin.

Diplatinaminsesquichlorhydronitrat.

Wenn man zweifach chlorwasserstoffsaures Diplatinamin mi ner Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sieden lässt, und ie siedende Flüssigkeit zur Abscheidung des Chlorsilbers filtrirt, › erhält man beim Erkalten des Filtrates eine gelbe krystalli- ische Masse, die aus einer Verbindung von zweifach salpeter- aurem Salze mit zweifach chlorwasserstoffsauren Diplatinamin esteht. Man krystallisirt sie aus siedendem Wasser um. Das 'roduct wird als rein betrachtet, wenn aus der wässrigen Lösung urch schwefelsaures Natron keine farblosen Nadeln (schwefel- aures Salz von Gros) gefällt werden. Man erhält es auf diese Veise in Gestalt kleiner sehr glänzender, harter, gelblicher thomben, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem Vasser lösen. Wenn es durch schwefelsaures Natron gefällt vird, so würde diess eine Beimengung von Bichlorhydronitrat dem Gros'schen salpetersauren Salze) anzeigen, und es müsste n diesem Falle noch einmal mit salpetersaurem Silberoxyd be- andelt werden. Wenn man bei der Behandlung des zweifach hlorwasserstoffsauren Salzes nicht genug salpetersaures Silber- xyd anwendet, so erhält man nur das Bichlorhydronitrat.

I. 0,300 Gr. bei 120° getrocknet geben 0,134 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,0795 Gr. Wasser.

0,300 Gr. mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,100 Gr. Chlorsilber.

0,175 Gr. gaben 30 Kubikcentimeter Stickstoff bei 20° und 755 Millimeter.

II. 0,300 Gr. eines anderen Präparats gaben 0,134 Gr. Platin. 0,300 Gr. gaben 0,097 Gr. Chlorsilber.

Aus diesen Resultaten folgt:

	I.	II.
Platin	44,67	44,67
Wasserstoff	2,94	„
Chlor	8,24	8,00
Stickstoff	18,92	„
Sauerstoff	25,23	„
	100,00	

Eine Verbindung von zweifach salpetersaurem und neutralem ılorwasserstoffsauren Diplatinamin mit einem Aequivalent Kry- allwasser giebt die Formel:

$$\left.\begin{matrix} 2NHO_3, N_2H_4pt_2 \\ ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + Aq.$$

oder nach der dualistischen Bezeichnungsweise

$$(4N_2O_5, 3PtO_2 + PtCl_4 + 8N_2H_6 + 2Aq.)$$

Diese Formel verlangt:

Pt_2	198	44,75
H_{13}	13	2,93
Cl	35,5	8,02
N_6	84	18,98
O_7	112	25,32
	442,5	100,00

Die Auflösung dieses Salzes giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen, mit kohlensaurem Natron einen weissen flockigen. Phosphorsaures Natron giebt nicht sofort einen Niederschlag, durch Umrühren mit einem Glasstab erscheinen aber reichliche weisse krystallinische Flocken, die unter dem Mikroskop das Ansehn von Pferdeschweifen haben. Wenn man mit einem Glasstabe die Wände des Gefässes, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, berührt, so bilden sich Streifen, eben so wie es bei der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde der Fall ist. Eine gesättigte Lösung von Sesquichlorhydronitrat wird durch schwefelsaures Natron nicht gefällt. Wenn man jedoch das Gemenge vierundzwanzig Stunden lang stehen lässt, so bilden sich einige krystallinische Flocken.

Vorstehende Eigenschaften stimmen vollkommen mit denjenigen überein, welche Raewsky einem seiner Nitrate zuschreibt. Dieser Chemiker erhielt folgende Resultate:

Platin	43,44	43,82	44,17	44,10
Wasserstoff	2,72	2,76	2,73	2,73
Chlor	7,65	7,68	8,00	8,00
Stickstoff	20,57	20,40	19,54	19,00

Diese Zahlen stimmen so ziemlich mit den von mir bei der Analyse meines Doppelsalzes erhaltenen überein. Der von Raewsky gefundene Platingehalt ist aber etwas kleiner und die Differenz beträgt bei der ersten Analyse sogar mehr als ein Procent.

Herr Pelouze hatte die Gewogenheit, eine kleine Probe (ungefähr 1 Gr.) des von Raewsky dargestellten salpetersauren

alzes *) zu meiner Verfügung zu stellen, so dass ich mich von er vollkommenen Identität dieses Salzes und dem meinigen berzeugen konnte. Ansehn, Form, Löslichkeit, Reactionen aren die nämlichen; ich bestimmte ferner den Platin- und den Vasserstoffgehalt und erhielt dabei folgende Zahlen:

0,300 Gr. bei 120° getrocknet gaben 0,134 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,080 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Platin	44,67
Wasserstoff	2,96

lso genau dieselben Zahlen, die ich bei der Analyse meines alzes erhielt. Der von Raewsky hinsichtlich der Platinbestimmung begangene Fehler rührt daher, dass dieser Chemiker ine Methode anwendete, die minder genau war als die meinige. elouze theilte mir mit, dass Raewsky sein Salz mit kohlensaurem Natron glühte und darauf das Platin durch ein Filter chied. Auf diese Weise ist es fast unmöglich, einen kleinen erlust an Platin zu vermeiden. Bei meiner Methode wird dieer Fehler umgangen; nach meiner Methode glüht man das Salz infach, nachdem man einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure inzugesetzt hat. Das Glühen lässt sich benutzen, ohne dass ıan ein Verspritzen zu befürchten hätte und das Resultat ist in sehr genaues.

Wenn man in Erwägung zieht, dass Raewsky sein Nitrat eine Verbindung des zweifach salpetersauren Salzes mit dem ıeutralen chlorwasserstoffsauren Salze) durch die Einwirkung on überschüssiger Salpetersäure auf das grüne Magnus'sche Salz erhält, während das Nitrat von Gros (eine Verbindung von Binitrat mit Bichlorhydrat) sich durch die Einwirkung einer kleiıen Menge derselben erzeugt; wenn man sich ferner daran eronert, dass dieses Nitrat durch die Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd das Raewsky'sche Salz liefert, so wird man lie vollkommenste Analogie zwischen meinem Verfahren und lem von Raewsky angewandten finden. Denn wenn durch die Einwirkung von Salpetersäure anfänglich das Gros'sche Nitrat ntsteht:

---

*) Die Krystalle können bei 140° getrocknet werden, ohne ihren Glanz *einzubüssen und Krystall*wasser zu verlieren.

$$\left.\begin{matrix} 2NHO_3, N_2H_4pt_2 \\ 2ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

so kann dasselbe durch den Ueberschuss an Salpetersäure, Form von chlornitrösen Dämpfen (Königswasser), die Hälfte se ner Chlorwasserstoffsäure verlieren und das Nitrat von Raewsl erzeugen:

$$\left.\begin{matrix} 2NHO_3, N_2H_4pt_2 \\ ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

Das salpetersaure Silberoxyd wirkt demnach auf diese Weise wie ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure ein.

Diplatinamin - Bichlorhydronitrat.

Diese Verbindung ist das Nitrat von Gros; ich drücke durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} NHO_3 \\ ClH \end{matrix}\right\} N_2H_4pt_2$$

aus. Dem Vorstehenden nach zu schliessen, lässt sich n zweifeln, dass das von Raewsky beschriebene *salpetersa Salz der Mutterlauge* dasselbe Salz ist.

Raewsky erhielt folgende Zahlen:

	Analyse		Berechn. nach meiner Fo
Platin	42,0	42,2	42,9
Chlor	14,6	14,6	15,4
Wasserstoff	2,4	2,5	2,6
Stickstoff	17,9	„	18,2

Diplatinamin - Sesquichlorhydrooxalat.

Wenn man oxalsaures Ammoniak zu einer warmen Lö von Sesquichlorhydro-nitrat setzt, so erzeugt sich ein krysta scher, gelblich weisser, in Wasser unlöslicher Niederscl Dieser Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop in Ge eigenthümlich leiterähnlich gruppirter Prismen. Ich genau dieselbe Disposition der Krystalle in dem Niedersch der in dem von Raewsky's dargestellten Nitrat erzeugt den war.

0,300 Gr. bei 120° getrocknet, gaben beim Gl 0,145 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben beim Verbrennen mit Kupfer 0,062 Gr. Kohlensäure und 0,090 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Platin	48,33
Kohlenstoff	5,64
Wasserstoff	3,33

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O_4, N_2H_4pt_2 \\ ClHN_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + Aq.$$

er nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(4C_2O_3, 3PtO_2 + PtCl_4 + 8N_2H_6 + {}_2Aq.)$$

Diese Formel erfordert:

			Analysen von Raewsky	
Pt_2	198	48,70	47,0	47,20
C_2	24	5,90	5,20	5,35
H_{13}	13	3,20	2,74	2,73
Cl	35,5	8,73	8,85	8,89
N_4	56	13,77	13,51	—
O_5	80	19,70	—	—
	406,5	100,00		

Diplatinamin-Bichlorhydro-oxalat.

Diese Verbindung ist das Oxalat von Gros:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O_4, N_2H_4pt_2 \\ 2ClH\ N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

der nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(C_2O_3, 2PtO_2 + PtCl_4 + 4N_2H_6).$$

Diplatinamin-Bichlorhydro-sulfat.

Diese Verbindung ist das schwefelsaure Salz von Gros:

$$\left.\begin{matrix} SO_4H_2, N_2H_4pt_2 \\ 2ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

der nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(2SO_3, PtO_2 + PtCl_4 + 4N_2H_6).$$

In der Hoffnung, ein nicht gechlortes Salz zu erhalten, löste h das Bichlorhydrat in concentrirter Schwefelsäure auf und ertzte in einer Schaale, bis ein Theil der Säure verjagt war. e Masse, aus der sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure itwickelt hatte, gestand beim Erkalten zu einer krystallinischen asse, die ich mit siedendem Wasser behandelte. Das wenig sliche Salz schied sich beim Erkalten in Gestalt eines krystalnischen Pulvers aus, das aus sehr kurzen Prismen bestand. eim Glühen gab es Salmiak

0,240 Gr. gaben 0,1085 Gr. Platin,

er in 100 Theilen:

Platin 45,21.

Diese Verbindung ist augenscheinlich das Gros'sche Sulfat (Theorie 45,58 p. C.)

Diplatinamin-Sesquichlorhydro-carbonat.

Diese Verbindung ist das Carbonat von Raewsky; ich gebe derselben die folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} CO_3H_2, N_2H_4pt_2 \\ ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + Aq.$$

Diese Formel erfordert:

		Analysen von Raewsky		
Platin	52,3	49,00	49,70	49,75
Wasserstoff	3,4	2,97	3,00	3,00
Chlor	9,3	9,0	9,00	—
Stickstoff	14,7	14,7	—	—
Kohlenstoff	3,1	2,98	3,00	3,00

Wie gewöhnlich, hat Raewsky auch hier zu wenig Platin und Wasserstoff erhalten; seine eigene Berechnung erfordert ebenfalls höhere Zahlen (51,2 und 3,1) als er gefunden hat.

Diplatinamin-Sesquichlorhydrophosphat.

Diese Verbindung ist das Phosphat von Raewsky, welchem ich die Formel gegeben:

$$\left.\begin{matrix} PO_4H_3, N_2H_4pt_2 \\ ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$$

Diese Formel erfordert:

		Analysen von Raewsky		
Platin	47,2	47,20	47,1	46,9
Wasserstoff	3,0	2,70	2,78	2,80
Chlor	8,9	7,84	7,96	8,00
Stickstoff	14,0	13,40	13,43	—
Phosphor	8,0	7,38	7,46	—

Diplatinamin-bichlorhydro-chlorplatinat.

Das grüne Magnus'sche Salz ist bekanntlich isomer mit dem chlorwasserstoffsauren Platosamin (dem gelben Chlorür der zweiten Reihe von Reiset). Wenn man das grüne Chlorür in einer Lösung von Platinchlorid auflöst, so erhält man Diplatosamin-chlorplatinat:

$$PtCl_3H, N_2H_5Pt,$$

während sich Platinchlorür auflöst. Andererseits ist es aus den Versuchen von Peyrone bekannt, dass das grüne Chlorür augenblicklich gefällt wird, wenn man eine Lösung von Platin-

chlorür in chlorwasserstoffsaures Diplatosamin (das Chlorür der ersten Reihe von Reiset) giesst. Diese Reactionen deuten darauf hin, dass das grüne Chlorür *Diplatosamin-Chlorplatinit*

$$PtCl_2H, N_2H_5Pt = 2(PtCl, NH_3)$$

d. h. eine Verbindung ist, welche in der Diplatosaminreihe denselben Platz einnimmt, wie das Ammoniakchlorplatinit

$$PtCl_2N, NH_3 = PtCl, ClH, NH_3$$

in der Ammoniakreihe, während der mit dem grünen Chlorür isomere Körper, das chlorwasserstoffsaure Platosamin durch die Formel

$$ClH, NH_2Pt = PtCl, NH_3$$

ausgedrückt wird.

Ist diese Anschauungsweise richtig, so muss, da die letztere Verbindung mit Chlor ein Platinaminsalz giebt, das grüne Chlorür durch dasselbe Agens ein Diplatinamin- und kein Platinaminsalz erzeugen. Es wäre ferner vorauszusehen, dass das Chlorplatinit sich unter dem Einflusse von Chlor in Chlorplatinat umwandeln würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Wenn man Chlorgas in eine Lösung des grünen in Wasser zertheilten Chlorürs leitet, so verwandelt es sich nach und nach in rothes, sehr glänzendes, krystallinisches Pulver, das sich sehr wenig löst und unter dem Mikroskop in langen hexagonalen Tafeln erscheint. Dieser Körper ist nichts anderes als das *Diplatosamin-Chloroplatinat,* wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht:

0,300 Gr. gaben 0,175 Gr. Platin,
0,300 Gr. gaben 0,051 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

Platin	58,33
Wasser	1,87

Die Formel

$$PtCl_3H, N_2H_5Pt$$

verlangt:

Pt_2	198	58,49
H_6	6	1,77
Cl_3	106,5	—
N_2	28	—
	338,5	

Das grüne Chlorür fixirt also ganz einfach Chlor, so wie es mit diesem Gase zusammenkommt. Die Wirkung bleibt aber

ner nicht sehen. Die Flüssigkeit, in welcher sich das suspendirte Chlorplatinat gebildet hat, hat die gelbe Farbe einer Lösung von Platinchlorid. Wenn man die Einwirkung des Chlors fortsetzt, so löst sich das Chlorplatinat in grösserer Quantität auf; ein anderer Theil verwandelt sich in einen gelbweissen, krystallinischen Niederschlag um. Das Gas darf nur so lange in die Flüssigkeit geleitet werden, bis man keinen rothen Niederschlag mehr entstehen sieht; durch längere Zeit fortgesetztes Einleiten würde das Product verloren gehen und die Quantität des gelblich-weissen Niederschlags bedeutend vermehrt werden. Die orangefarbige Lösung enthält ein neues Salz, das man [illegible], wenn man die Lösung durch Abdampfen concentrirt und [illegible] hinzusetzt. Das Salz setzt sich dann in Gestalt gelber glänzender Blättchen ab, die unter dem Mikroskop als sehr dünne, vierseitige, kaum gefärbte Tafeln, die zu Büscheln vereinigt sind, oder in gelben isolirten Prismen erscheinen. Man kann auch die Lösung fast bis zur Trockne abdampfen und sie durch siedenden Alkohol aufnehmen; das Salz bleibt dann ungelöst zurück; nach dem Trocknen ist es orangegelb wie das Ammoniumplatinchlorid. Es löst sich leicht in heissem Wasser und giebt beim Erkalten Blättchen, welche dasselbe Ansehn haben, wie die aus Alkohol gefällten.

Die Resultate der Analyse des bei 120° getrockneten Salzes sind folgende:

0,300 Gr. gaben 0,1545 Gr. Platin,

0,300 gaben 0,053 Gr. Wasser,

0,200 gaben 0,301 Gr. Chlorsilber,

0,250 gaben 17,5 Kubikcentim. Stickstoff bei 21° und 760 Millimeter.

In 100 Theilen:

Platin	51,50
Wasserstoff	1,96
Chlor	37,23
Stickstoff	7,60

Die Zahlen führen zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}PtCl_3H\\ ClH\end{matrix}\right\} H_4N_2pt_2 + \frac{1}{2} Aq.$$

Diese Formel zeigt, dass bei der zweiten Phase der Einwirkung des Chlors auf das grüne Salz von Magnus sich immer Chlor fixirt. Die obige Formel verlangt:

Pt_2	198	51,69
H_7	7	1,82
Cl_4	142	37,07
N_2	28	7,31
$O^{1}/_{2}$	8	2,11
	383	100,00

Die beiden Phasen der Einwirkung des Chlors auf das ..üne Magnus'sche Salz sind demnach:

Grünes Salz v. Magnus. $PtCl_2H, N_2H_5Pt$ Diplatinamin-chloroplatinit.

Erste Phase.

$+ Cl = PtCl_3H, N_2H_5Pt$ Diplatosaminchloroplatinat.

Zweite Phase.

$+ Cl = \left.\begin{matrix} PtCl_3H \\ ClH \end{matrix}\right\} N_2H_4pt_2$ Diplatosamin-bichlorhydro-chloroplatinat.

Der Körper, dessen Analyse ich angeführt habe, ist saures ..platinaminchloroplatinat, welches in die Type der Gros'schen ..alze gehört. Die folgenden Reactionen scheinen diese Zusam-..ensetzung zu bestätigen. Wenn man diese Substanz glüht, so ..ildet sich etwas Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salmiak, Stick-..off und es bleibt Platin zurück. Die Lösung giebt mit Chlor-..asserstoffsäure sogleich einen gelbweissen krystallinischen Nie-..erschlag von Platinamin-bichlorhydrat. (Dieser Niederschlag ..ab bei der Analyse 48,3 p. C. Platin; die Theorie erfordert ..8,5.) Mit Salpetersäure erzeugt sich nach Verlauf einiger Zeit ..in geringer weisser, aus Metall bestehender Niederschlag (das ..itrat von Gros); mit Salmiak bildet sich ein orangegelber Nie-..erschlag von Platinsalmiak; mit oxalsaurem Ammoniak ein ..elblichweisser, der unter dem Mikroskop betrachtet als aus ..leinen farblosen Prismen (dem Gros'schen Oxalat) und aus ..elben Octaedern (Platinsalmiak) bestehend erscheint.

Wenn man von dem Krystallwasser absieht, so findet man, ..ass das beschriebene Salz mit dem Platinaminchlorhydrat ..somer ist; es ist für dieses Chlorhydrat, was das grüne ..Magnus'sche Salz für das Platosaminchlorhydrat ist:

Isomer	Isomer
$PtCl, NH_3$	$PtCl_2, NH_3$
1. Platosaminchlorhydrat od. gelbes Reiset'sches Chlorür	1. Platinaminbichlorhydrat.
2. Diplatosaminchloroplatinit od. grünes Salz von Magnus.	2. Diplatinaminbichlorhydro-chloroplatinat.

Ein jeder Körper der vorstehenden Platinicumreihe
durch directe Einwirkung des Chlors auf den entsprech
Platinosumkörper erhalten.

Ich habe aber angegeben, dass die Einwirkung des Ch
auf das grüne Magnus'sche Salz nicht zu lange Zeit fortge
werden dürfe, denn auch das Diplatinamin wird endlich ze
und es erzeugt sich eine gewisse Quantität Chlorwasserstoff
welche Diplatinamin-bichlorhydrat und Platinchlorid erz
Auf diese Weise entsteht der gelblichweisse Niederschlag,
sich in Wasser sehr wenig löst, dessen Bildung ich bei der
stellung des Diplatinamin-bichlorhydro-chlorplatinats gegeben h

Neutrales Diplatinamin-chlorhydrat.

Laurent und ich haben kürzlich eine harzähnliche
Wasser leicht lösliche Substanz beschrieben, die sich durch
Einwirkung von Aetzammoniak auf Ammoniakchlorplatinat b
Die Analyse dieser Substanz führt zu der Formel:

$$Pt\,Cl\,N_2\,H_5$$

d. h. der des neutralen Diplatinaminchlorhydrates:

$$Cl\,H,\ N_2H_4,pt_2.$$

Ich erwartete deshalb, dass das Bichlorhydrat derselben
durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu dem harzigen Chlorh
erzeugt werden würde. Diese Säure erzeugt jedoch in der wä
gen warmen Lösung einen orangegelben krystallinischen Ni
schlag, welcher aus regenerirtem Ammoniakchloroplatinat zu
stehen schien. Dasselbe harzähnliche Chlorhydrat erzeugt
mit Lösungen von Ammoniak- oxalat-, sulfat- und car
amorphe Niederschläge, die niemals eine constante Zusam
setzung zeigten, so dass ich nicht mit Gewissheit angeben
ob das harzähnliche Chlorhydrat ein Diplatinaminsalz ode
ein isomerer Körper des wirklichen neutralen Chlorhy
derselben Base ist. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, das
mit dem harzähnlichen Chlorhydrat und den Salzlösungen er
ten Niederschläge, eben so wie die Salze von Gros
Raewsky stets Chlor enthalten, und dass dieselben, eb
wie [illegible]eren Doppelsalze zu sein scheinen. In meinen
re[illegible] finde ich z. B., dass ein mit dem oxals
[illegible] rgestellter Niederschlag 55,3 p. C. Platin
[illegible] enthält; diese Zahlen entsprechen genau

oppelsalz, bestehend aus neutralem Oxalat und neutralem hlorhydrat:

$$\left.\begin{array}{ll} C_2H_2O_4, & 2N_2H_4pt_2 \\ ClH & N_2H_4pt_2 \end{array}\right\} + Aq.$$

Die Theorie erfordert 55,3 Platin und 6,6 Chlor). Andere iederschläge von Oxalat enthielten aber verschiedene Quantiiten von Platin (58,3 — 57,3 — 54,6 — 50,5). Diese Niederchläge lassen sich also nicht rein darstellen.

Diplatinamin - Sesquinitrat.

Um ein chlorfreies Diplatinaminsalz zu erhalten, versuchte h, das Bichlorhydrat durch concentrirte Schwefelsäure und das esquichlorhydronitrat durch schwefelsaures Silberoxyd zu zertzen. Meine Bemühungen waren aber vergeblich und ich verweifelte schon an dem Gelingen als ich auf folgende Weise üssirte.

Da die Salze von Gros (chlorwasserstoffsaure Bisalze) und e von Raewsky (chlorwasserstoffsaure Sesquisalze) sich soohl durch die Einwirkung des Chlors auf chlorwasserstoffsaus Diplatosamin, als auch durch die Einwirkung der Salpeterure auf Diplatosaminchlorplatinit (das grüne Magnus'sche lz) bilden, so musste durch die Einwirkung von Salpetersäure f das Diplatosaminnitrat sich salpetersaures Diplatinamin erugen. Ich stellte deshalb salpetersaures Diplatosamin (Nitrat r ersten Reihe von Reiset) durch Fällen des chlorwasseroffsauren Salzes derselben Base mit salpetersaurem Silberoxyd r; die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Krystallisation abgedampft d die erhaltenen Krystalle mit reiner concentrirter Salpeterure behandelt. Kaum waren die Krystalle mit der Salpeterure in Berührung gekommen, als sie sich in ein himmelblaues ystallinisches Pulver umwandelten; ich liess sieden, bis sich ine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Das blaue Pulver verr nach und nach, aber nicht vollständig, seine Farbe; ich goss e Schwefelsäure ab und löste den Rückstand in siedendem asser auf. Beim Erkalten erhielt ich einen krystallinischen, isen Absatz; die Flüssigkeit, in welcher sich der Niederschlag bildet hatte, war vollkommen farblos. Das krystallinische lver erschien unter dem Mikroskope in Gestalt hexagonaler feln, oder in schiefen Prismen mit hexagonaler Basis.

0,300 Gr. dieses Salzes bei 130° getrocknet gaben 0,126 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,078 Gr. Wasser.

0,200 Gr. gaben 39,5 Kubikcentimeter Stickstoff bei 752 Millimeter und 22°.

In 100 Theilen:

Platin	42,00
Wasserstoff	2,88
Stickstoff	21,18
Sauerstoff	33,94

Diese Zahlen führen auf die Zusammensetzung von Diplatinaminsesquinitrat:

$$3NHO_3, 2N_2H_4pt_2 + Aq.$$

oder nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(3N_2O_5, 2PtO_2 + 4N_2O_6 + Aq)$$

Diese Formel erfordert:

Pt_2	198	42,21
H_{13}	13	2,77
N_7	98	20,90
O_{10}	160	34,12
	469	100,00

Diese Zusammensetzung ist in sofern interessant, als sie dem Raewsky'schen Nitrat entspricht, das unter ähnlichen Umständen gebildet wird; nur ist die Chlorwasserstoffsäure des letzteren Salzes durch Salpetersäure ersetzt worden.

Sesquinitrat	Sesquichlorhydro-nitrat (Raewsky's Nitrat)
$\left.\begin{matrix} 2NHO_3, N_2H_4pt_2 \\ NHO_3, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + Aq.$	$\left.\begin{matrix} 2NHO_3, N_2H_4pt_2 \\ ClH, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} + Aq.$

Die Analogie der beiden Salze beschränkt sich nicht auf die Zusammensetzung und auf die Bildungsweise, sondern sie tritt auch in den Reactionen deutlich hervor. Ebenso wie das Nitrat von Raewsky durch doppelte Zersetzung seine Salpetersäure gegen andere Säuren austauscht, während die Chlorwasserstoffsäure (ein Aequivalent) in der Verbindung bleibt, eben so tauscht mein neues Sesquinitrat durch doppelte Zersetzung die nämliche Menge Salpetersäure aus, während ein anderes Aequivalent in Verbindung bleibt, und Doppelsalze bildet. Die Zusammensetzung der Niederschläge, z. B. die man mit den beiden Salzen und dem oxalsauren Ammoniak erhält, ist folgende:

Mit dem Sesquinitrat	Mit dem Sesquichlorhydronitrat
$\left.\begin{array}{l} C_2H_2O_4,\ N_2H_4pt_2 \\ NHO_3,\ N_2H_4pt_2 \end{array}\right\} + Aq.$	$\left.\begin{array}{l} C_2H_2O_4,\ N_2H_4pt_2 \\ ClH\ \ N_2H_4pt_2 \end{array}\right\} + Aq.$

Mit dem Sesquinitrat erhält man das Sesquinitro-oxalat und it dem Sesquichlorhydro-nitrat das Sesquichlorhydro-oxalat.

Das Diplatinaminsesquinitrat ist ein in kaltem Wasser wenig sliches Salz; siedendes Wasser löst eine grössere Menge auf; eim Erkalten der Lösung setzt sich aber der grösste Theil araus im krystallinischen Zustande ab. Es ist in Salpetersäure eniger als in Wasser löslich. Wenn es in einem verschlosseen Gefässe erwärmt wird, so explodirt es heftig wie eine orgaische Nitroverbindung.

Eine wässrige gesättigte Lösung von Diplatinaminsesquitrat giebt folgende Reactionen;

it Kali	keine Verbindung, weder in der Wärme noch in der Kälte,
Ammoniak	ebenso,
kohlensaurem Natron	weisser krystallinischer Niederschlag,
kohlens. Ammoniak	nach einigen Augenblicken Flocken und krystallinische Häutchen auf der Oberfläche, die unter dem Mikroskop als aus verfilzten Nadeln bestehend erscheinen,
oxals. Ammoniak	reichlichen weissen flockigen Niederschl.
schwefels. Natron	kein Niederschlag,
phosphors. Natron	kein Niederschlag,
Chlorwasserstoffsäure	nach einiger Zeit ein weisser schwerer krystall. Niederschlag, der beim Sieden an Quantität zunimmt und unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner Prismen erscheint,
Chlorammonium	keine Veränderung,
Schwefelsäure	ebenso,
Salpetersäure	nach einiger Zeit ein geringer krystallinischer Niederschlag.

Neutrales salpetersaures Diplatinamin.

Wenn man festes Sesquinitrat mit Ammoniak sieden lässt, löst sich das Salz auf und beim Erkalten der Lösung setzt

sich daraus ein weisses amorphes Pulver ab. Dieses Pulver ist das neutrale Nitrat. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem.

0,300 Gr. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,139 Gr. Platin.

0,250 Gr. gaben 0,075 Wasser.

0,150 Gr. gaben 28 Kubikcentimeter Stickstoff bei 757 Kubikcentim. und 21°.

In 100 Theilen:

Platin	46,33
Wasserstoff	3,32
Stickstoff	20,24
Sauerstoff	30,11
	100,00

Die Formel des neutralen Nitrates mit einem Aequivalent Wasser

$$NHO_3,\ N_2H_4pt_2 + Aq.$$

oder

$$(N_2O_5,\ PtO_2 + 2N_2H_6 + Aq.)$$

erfordert:

Pt	99	46,69
H_7	7	3,30
N_3	42	19,81
O_4	64	30,20
	212	100,00

Dieses Salz explodirt lebhaft und unter Feuererscheinung, wenn es in einer Röhre erhitzt wird. Wird es im trocknen Zustande mit Schwefelsäure erhitzt, so nimmt es eine blaue Färbung an und entwickelt rothe Dämpfe.

Eine Lösung dieses Salzes von mittlerer Concentration zeigt folgende Reactionen:

Mit oxals. Ammoniak	weissen, schweren Niederschlag, der aus kleinen Prismen besteht,
„ phosphors. Natron	weissen, flockigen Niederschlag, der in überschüssigem phosphors. Natron löslich ist,
„ schwefels. Natron	keine Veränderung.
„ kohlens. Natron	geringen weissen krystall. Niederschlag,
„ Chlorammonium	keine Veränderung,
„ Chlorwasserstoffsäure	in der Kälte keine Veränderung; beim Sieden erzeugt sich nach dem Erkalten ein geringer weisser krystallinischer Niederschlag, der aus Octaedern von Bichlorhydrat besteht.

Die Bildung des Bichlorhydrates vermittelst Chlorwasserstoff-ıre und dem neutralen Diplatinaminnitrat zeigt uns neue Be-hungen zwischen meinen neuen Diplatinaminsalzen und den lzen von Gros und Raewsky.

Diplatinamin-Sesquinitro-Oxalat.

Dieses Salz erscheint in Gestalt weisser voluminöser Flocken, nn man oxalsaures Ammoniak zu einer Lösung von Diplatin-ninsesquinitrat setzt.

Es löst sich in Wasser weder in der Wärme noch in der ilte auf.

0,300 Gr. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1365 Gr. Platin.

0,300 Gr. gaben 0,061 Gr. Kohlensäure und 0,082 Gr. Wasser.

0,200 Gr. gaben 30 Kubikcentimeter Stickstoff bei 754 Millimeter und 21°.

In 100 Theilen:

Platin	45,50
Kohlenstoff	5,53
Wasserstoff	3,03
Stickstoff	16,19
Sauerstoff	29,75
	100,00

Der Berechnung nach, erfordert die Formel eines Doppel-lzes, gebildet aus dem neutralem Nitrat und dem sauren ıalat:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O_4,\ N_2H_4pt_2 \\ NHO_3,\ N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\} Aq.$$

ler nach der dualistischen Bezeichnungsweise:

$$(2\,C_2O_3,\ PtO_2 + N_2O_5,\ PtO_2 + 4N_2H_6 + Aq.):$$

Pt_2	198	45,72
C_2	24	5,54
H_{13}	13	3,00
N_5	70	16,16
O_8	128	29,58
	433	100,00

Beim Erhitzen in einem Röhrchen explodirt dieses Salz ıter Feuererscheinung und giebt Wasser und Ammoniak. In ncentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Wärme unter ıfbrausen auf und entwickelt dabei rothe Dämpfe. Die Flüssig-ıit wird dabei dunkelbraun. Wenn man etwas Wasser hinzu-

[illegible] ein gelbes krystallinisches Salz [illegible] Oxalat mit concentrirter Schwe- [illegible] Schale erhitzt, so nimmt das [illegible] Wahrscheinlich bildet sich der- [illegible] angeführt habe.

[illegible] sich leicht in verdünnter sie- [illegible] aus der Lösung setzt sich beim Er- [illegible] Salz ab, welches das dem [illegible] Oxalat) analoge Binitro- [illegible] mit kaltem Wasser ausgewaschen [illegible] 41.33 p. C. Platin: die Formel:

[illegible]

[illegible] haltigen Salze, deren [illegible] hinreichend, um die [illegible] der Salze von Gros und [illegible] wird man beim Be- [illegible] mit Salpetersäure neue Salze [illegible] darstellen, deren Typus sich im- [illegible] und selbst bei den doppelten [illegible] Beispielen der Fall [illegible] Platosamin mit Salpetersäure [illegible] Verbindung von neutralem [illegible] welches durch doppelte Zer- [illegible] Ich habe mir vor- [illegible] fortzusetzen, namentlich Ver- [illegible] darzustellen und die Natur [illegible] anderer interessanter Ver- [illegible] der vorstehenden Abhandlung [illegible]

Schluss.

[illegible] Untersuchungen lassen sich folgende [illegible]

[illegible] Reihen von Platinverbindungen, [illegible] welche sich als Ammoniak [illegible] der Wasserstoff durch die beiden

quivalente des Platins (*Platinosum* und *Platinicum*) ersetzt rden ist.

Platinosum-Ammoniak, welchem H durch Pt ersetzt ist:	*Platinicum-Ammoniak,* in welchem H_2 durch pt_2 ersetzt ist:
NH_2Pt Platosamin	$NHpt_2$ Platinamin
N_2H_5Pt Diplatosamin	$N_2H_4pt_2$ Diplatinamin.

2. Die von Reiset und Peyrone beschriebenen Verbinngen enthalten Platinosum-Ammoniak (Platosamin und Diplaamin).

3. Die neuen in der gegenwärtigen Abhandlung beschrienen Verbindungen, enthalten Platinicum-Ammoniak (Platinamin d Diplatinamin).

4. Die Salze von Gros sind *Bidoppelsalze* (bisels doubles) s Diplatinamins.

5. Die Salze von Raewsky sind *Sesquidoppelsalze* esquisels doubles) des Diplatinamins; die von diesem Chemiker fgestellten Formeln beruhen auf ungenauen Analysen.

abelle der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen *).

I. Platinaminverbindungen.

Isolirtes Platinamin	$NHpt_2 + 2\,Aq.$
Bichlorhydrat	$2\,ClH,\ NHpt_2$
Neutrales Nitrat	$NO_3H,\ NHpt_2 + 2\,Aq.$
Binitrat	$2\,NO_3H,\ NHpt_2$
Neutrales Oxalat	$C_2O_4H_2,\ 2\,NHpt_2 + 3\,Aq.$
Bisulfat	$SO_4H_2,\ NHpt_2.$

II. Diplatinaminverbindungen.

eutrales Nitrat	$NO_3H,\ N_2H_4pt_2 + Aq.$
esquinitrat	$3\,NO_3H,\ 2N_2H_4pt_2 + Aq.$
esquichlorhydronitrat (Nitrat von R.)	$\left\{\begin{matrix}2\,NO_3H \\ ClH\end{matrix}\right\}\ 2\,N_2H_4pt_2 + Aq.$
esquinitro-Oxalat	$\left\{\begin{matrix}C_2O_4H_2 \\ NO_3H\end{matrix}\right\}\ 2\,N_2H_4pt_2 + Aq.$
esquichlorhydro-Oxalat (Oxalat von R.)	$\left\{\begin{matrix}C_2O_4H_2 \\ ClH\end{matrix}\right\}\ 2\,N_2H_4pt_2 + Aq.$

*) G. und R. *bedeutet* Gros und Raewsky.

Sesquichlorhydro-Carbonat (Carbonat von R.)	$\left\{ \begin{matrix} CO_3H_2 \\ ClH \end{matrix} \right\}$	$2N_2H_4pt_2 + Aq.$
Sesquichlorhydro-Phosphat (Phosphat von R.)	$\left\{ \begin{matrix} PO_4H_3 \\ ClH \end{matrix} \right\}$	$2N_2H_4pt_2$
Bichlorhydrat (Chlorverbindung von G. u. R.)	$2ClH, N_2H_4pt_2$	
Bichlorhydro-Bromhydrat	$\left\{ \begin{matrix} ClH \\ BrH \end{matrix} \right\}$	$N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Nitrat (Nitrat von G. u. R.)	$\left\{ \begin{matrix} NO_3H \\ ClH \end{matrix} \right\}$	$N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Chlorplatinat	$\left\{ \begin{matrix} PtCl_3H \\ ClH \end{matrix} \right\}$	$N_2H_4pt_2 + \frac{1}{2} Aq.$
Bichlorhydro-Sulfat (Sulfat von G.)	$\left\{ \begin{matrix} SO_4H_2 \\ 2ClH \end{matrix} \right\}$	$2N_2H_4pt_2$
Bichlorhydro-Oxalat	$\left\{ \begin{matrix} C_2O_4H_2 \\ 2ClH \end{matrix} \right\}$	$2N_2H_4pt_2$
Binitro-Oxalat	$\left\{ \begin{matrix} C_2O_4H_2 \\ 2NO_3H \end{matrix} \right\}$	$2N_2H_4pt_2.$

LVI.

Ueber den weissen Präcipitat.

Von

Dr. ***Rudolf Wagner.*** *)

Kane gab dem weissen Präcipitat der Officinen (Hydrargy amidato-bichloratum, Pharm. boruss.) die Formel:

$$HgCl, NH_2Hg$$

und betrachtet diesen Körper als eine Verbindung von ei Aequivalent Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid.

Gerhardt **) und Wurtz ***) machten es wahrscheinl

---

*) Ich war so eben mit einer Untersuchung des weissen Präcipi beschäftigt, als mir das Juliheft der Annal. der Chem. u. Pharn Gesicht kam, in welchem Prof. A. W. Hofmann (p. 38) angiebt, er mit ähnlichen Versuchen in Bezug auf die Quecksilberbasen beschä sei. Diess veranlasste mich, meine Untersuchungen zu unterbrechen die wenigen Resultate, die ich bis jetzt erhalten habe, zu veröffentli

**) D. Journ. LI, p. 351.

***) D. Journ. LII, p. 241.

s die sogenannten Platinbasen Ammoniak seien, in welchem
schiedene Mengen von Wasserstoff durch Platin ersetzt wor-
wären, so lässt sich die Base von Reiset betrachten als
tinamin gepaart mit Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}Pt\\H\\H\end{matrix}\right\} N \frown \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N$$

Aehnliche Ansichten spricht Wurtz *) aus über die Zusam-
nsetzung der Base *Cupramin* N_2CuH_5, die er in dem soge-
nnten Kupfersalmiak annimmt. — Versuche, um diese Hypo-
sen über die Constitution der unorganischen Amidverbindun-
ı zur Wahrheit zu erheben, sind nicht angestellt worden.

Dehnt man die Ansichten von Gerhardt und Wurtz auch
die eben genannte Quecksilberamidverbindung aus, so ist
selbe eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit *Mercur-
in* d. h. mit Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasser-
ff durch ein Aequivalent Quecksilber ersetzt worden ist:

$$HgCl + N \left\{\begin{matrix}Hg\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Ob die vorstehende Formel die rationelle des weissen Prä-
itats ist, lässt sich auf folgende Weise untersuchen. Wenn
s Quecksilber den Wasserstoff des Ammoniaks vertritt, so muss
sich entfernen und durch ein Aequivalent eines Alkoholradi-
ıle ersetzen lassen z. B. durch Aethyl, Amyl u. s. w. Lässt sich
s Quecksilberamid überführen in Aethylamin, Amylamin u. s. w.,
ist der Beweis geführt, dass der erste Körper eine Ammoniak-
se d. h. *Mercuramin* sei.

Durch die Güte des Herrn Professor Erdmann wurde ich
den Stand gesetzt, meine Versuche mit *Amylmercaptan* an-
stellen. Als ich getrockneten weissen Präcipitat mit Amyl-
ercaptan zusammenbrachte, fand Mercaptidbildung unter sehr
ftiger Erhitzung statt, wobei ein Verlust des Mercaptans nicht
ı umgehen war. Ich machte die Bemerkung, dass man am
rtheilhaftesten verfährt, wenn man den weissen Präcipitat mit
asser zusammenrührt und dann tropfenweise das Mercaptan
setzt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet.
r so erhaltene weisse, nicht krystallinische Körper wurde bei

*) D. Journ. LII, p. 233.

100° getrocknet und dann in einer kleinen Retorte bei vorsichtigem Erwärmen der trocknen Destillation unterworfen. Es bildete sich sogleich schwarzes Schwefelquecksilber und es ging zuerst eine nach Ammoniak- und Amylverbindungen riechende Flüssigkeit über, später bildete sich in dem Halse der Retorte ein salmiakähnlicher Beschlag. Der Hals der Retorte wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und die filtrirte Lösung mit der übergegangenen Flüssigkeit vermischt. In dem obern Theile der Retorte befand sich etwas metallisches Quecksilber. Die Flüssigkeit besass einen entschiedenen Geruch nach Amylamin und reagirte alkalisch; sie wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, im Wasserbade verdampft und sodann mit Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol gefällt. Das entstandene Platindoppelsalz ist von goldgelber Farbe und erscheint unter dem Mikroskope in deutlichen regulären Octaedern.

0,386 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,131 Gr. oder 33,9 metallisches Platin.

Die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\} N, ClH + PtCl_2$$

verlangt 33,3 p. C.

Mit Kalilösung erhitzt, entwickelt das Platindoppelsalz den characteristischen Geruch des Amylamins. Obgleich der zur Darstellung angewendete weisse Präcipitat getrocknet worden war, so enthielt er sicher etwas Wasser, das zur Bildung einer kleinen Menge von Ammoniak Veranlassung geben musste. Daraus erklärt sich auch der zu hohe Platingehalt bei der Analyse des Platindoppelsalzes.

Sieht man von den bei der Einwirkung des Amylmercaptans auf den weissen Präcipitat entstandenen Nebenproducten ab, so lässt sich die Bildung des chlorwasserstoffsauren Amylamins durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1) $$\underbrace{\left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\} Cl, HgCl}_{\text{Weiss. Präcipitat}} + \underbrace{C_{10}H_{11}S, SH}_{\text{Amylmercaptan}} = \underbrace{C_{10}H_{11}S, HgS}_{\text{Amylmercaptid}} + \left.\begin{matrix}Hg\\H_2\end{matrix}\right\} N, ClH$$

2) Beim Erhitzen zerfallen die letztgenannten beiden Verbindungen in

$$2 HgS + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\} N, ClH$$

Die bei der Bildung des Amylamins entstehenden Neben-
ducte verursachen einen grossen Verlust an Mercaptan, so
s mir nicht Material genug übrig blieb, um das Amyl-
n in grösserer Menge abzuscheiden und seine Identität mit
a von Wurtz dargestellten darzuthun. Ich bemerkte, dass
Amylaminplatindoppelsalz durch längere Zeit fortgesetztes
len sich zum Theil unter Abscheidung von Fuselöl zersetzte.

So unvollständig die vorstehende Beobachtung ist, so schien
mir doch der Mittheilung werth zu sein, da man sicher bei
Verfolgung des vorliegenden Gegenstandes ein Mittel erlangen
d, die Constitution der anorganischen Amidverbindungen zu
ihren.

Da sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Versuche
ylamin und nicht Diamylamin bildete, so scheint mir die
mel des weissen Präcipitates zu sein:

$$\left.\begin{matrix}Hg\\H\\H\end{matrix}\right\} N, HgCl$$

l nicht

$$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\\H\end{matrix}\right\} N, ClH$$

m gewöhnlichen Salmiak entsprechend).

Denn wäre die letzte Formel die rationelle, gegen welche
nahme indess schon das Verhalten des weissen Präcipitates
gen Reagentien spricht, so hätte sich beim Behandeln mit
ylmercaptan Diamylamin bilden müssen.

Eben so gelingt es vielleicht, durch eine analoge Behand-
g die Constitution der sogenannten *Stickstoffmetalle* zu er-
teln. Das Stickstoffquecksilber ist z. B. NHg_3. Ist dasselbe
Ammoniak, in welchem aller Wasserstoff durch Quecksilber
etzt worden ist, so wird es beim Behandeln mit Sulfäthyl
wefelquecksilber und *Triäthylamin* liefern.

Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass in den Stickstoff-
tallen der Stickstoff sich zu dem Metall verhält, wie

1 : 3; 2 : 3 und 1 : 6.

rch ähnliche Behandlung wird sich auch entscheiden lassen,
die Fulminate Stickstoffmetall enthalten oder nicht.

LVII.

Ueber eine neue Verbindung des Quecksilbers.

Von

Sobrero und *Selmi.*

(*Compt. rend. XXXIII, p. 67.*)

Wenn man Quecksilberchlorid in Alkohol löst und die F
sigkeit durch eine alkoholische Kalilösung fällt, so dass
Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, so erhält man einen ge
Niederschlag, der nicht aus Quecksilberoxyd besteht, son
eine Verbindung ist von Quecksilber mit Kohlenstoff, Was
stoff und Sauerstoff. Dieser Niederschlag ist amorph, in W
und Alkohol löslich, und lässt sich durch Waschen vom ü
schüssigen Kali und Chlorkalium befreien. Bei der Darste
dieses Körpers ist anzurathen, ungefähr bei 50° zu arbe
Diese Verbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Tempe
nicht; es lässt sich bis zu ungefähr 200° erhitzen, ohne
Zersetzung zu erleiden. Bei stärkerem Erhitzen nimmt es
hellorangegelbe Farbe an, zersetzt sich darauf plötzlich mit
tiger Detonation und verwandelt sich dabei vollständig in
förmige Producte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. D
das Präparat die erwähnte Eigenschaft des Detoniren
höhern Grade zeige, muss man genau so verfahren, wie
angegeben worden ist.

Nimmt man die Fällung in der Kälte vor und wendet
nicht genug Kali an, so erhält man Niederschläge, die n
heftig detoniren und Quecksilberoxyd zurücklassen. Am l
schwärzt sich diese Verbindung sehr schnell.

Wenn man den Körper noch feucht in einer Glasröh
hitzt, so zersetzt er sich minder lebhaft und liefert metalli
Quecksilber, Wasser und Essigsäure.

Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure selbst in der
vollständig auf; bei dieser Zersetzung erzeugt sich eine flü
Substanz, die stechend und eigenthümlich riecht und den
kopf angreift, wie es bei der Cyanwasserstoffsäure der Fa

r flüchtige Körper lässt sich durch Destillation des Gemenges
ıalten; man erhält ihn in diesem Falle mit Chlorwasserstoff-
ıre gemengt. Wir haben die Zusammensetzung dieses flüch-
en Körpers noch nicht bestimmt; wir fanden aber, dass,
nn man salpetersaures Silberoxyd zusetzt, man ausser Chlor-
ber eine lösliche Verbindung erhält, welche in schönen
rchsichtigen Krystallen krystallisirt. Schwefelsäure löst die
ıecksilberverbindung auf und bildet krystallinische Verbindun-
n. Eben so verhält es sich mit der Salpetersäure. Die schwe-
lsaure Lösung giebt mit Aetzkali einen grauen Niederschlag,
elcher beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure einen
chtigen Körper giebt, welcher dem oben beschriebenen ähn-
h ist.

Essigsäure löst die Verbindung fast vollständig auf; die
ısung giebt beim Abdampfen einen krystallinischen Körper.

Die Verbindung tritt aus einer Salmiaklösung beim Sieden
s Ammoniak aus und es bildet sich zu gleicher Zeit eine
ystallinische lösliche Verbindung.

Eine ähnliche krystallinische Verbindung erhält man, wenn
ın den Körper mit Quecksilberchlorid sieden lässt. Obgleich
r die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Körpers noch
ht mit Gewissheit angeben können, so wissen wir doch, dass
rselbe Quecksilber, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff
thält, dass die drei letztgenannten Elemente nicht in demselben
rhältnisse, namentlich der Wasserstoff in geringer Menge, wie
Alkohol darin enthalten sind, dass endlich dieser Körper sich
e eine starke Base verhält und sich mit Schwefelsäure, Salpe-
säure, Essigsäure und mehreren anderen Säuren verbindet.

Wir haben ausserdem bei unseren Untersuchungen Queck-
berverbindungen erhalten, die sich jedenfalls an den obigen
ırper anschliessen. So erhält man einen von dem vorstehen-
n verschiedenen Körper, wenn man eine sehr verdünnte Kali-
ıung in eine siedende Quecksilberchloridlösung fallen lässt.

Wenn man Quecksilber in Salpetersäure löst, alle salpetri-
n Producte durch fortgesetztes Sieden austreibt, und zu der
ısung Alkohol in demselben Verhältnisse setzt, die man bei
r Darstellung des knallsauren Quecksilberoxydes anzuwenden

pflegt, so findet nicht sogleich eine Einwirkung statt, voraus-
gesetzt, dass die Temperatur während des Mischens nicht 10[illegible]
beträgt. Erhitzt man aber das Gemenge bis auf 100°, so sieht
man sogleich einen weissen krystallinischen Niederschlag ent-
stehen. Diese Reaction ist mit keiner Gasentwickelung begleitet.
Der Niederschlag enthält Quecksilberoxyd, Salpetersäure, Kohlen-
stoff und Wasserstoff; beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoff-
säure entwickelt sich ein flüchtiger Körper, welcher denselben
Geruch hat, wie der im Eingang dieser Abhandlung beschriebene.

Es lässt sich voraussehen, dass man durch ähnliche Reac-
tionen analoge Verbindungen erhalten wird, wenn man anstatt
des Alkohols Amyl - oder Methylalkohol, anstatt des Quecksil-
bers andere Metalle und Silber anwendet.

LVIII.
Notiz über die Säure des Cedrons.

In Neu-Granada findet sich ein Baum, Cedron (Simaba
Cedron), dessen Früchte bis zu einem Grade an die Ignatius-
bohnen erinnern. Sie sind ausserordentlich bitter. Die Einge-
bornen schreiben derselben eine grosse Wirksamkeit gegen
Schlangenbiss, Hundswuth und Wechselfieber bei, und wenden
die fein gepulverten Saamen in der Gabe von 5 Centigrammen
mit Branntwein vermischt an. In grössern Dosen wirken diese
Saamen als heftiges Gift. Lewy stellte aus denselben durch
Ausziehen mit Aether eine fettartige, neutrale, krystallinische
Substanz, und durch Ausziehen des mit Aether erschöpften Rück-
stands mit Alkohol einen krystallisirten Körper, das Cedrin dar,
das als der wirksame Stoff zu betrachten ist. Aus der wässri-
gen und alkoholischen Lösung krystallisirt derselbe in seiden-
glänzenden Nadeln; er reagirt neutral; sein Geschmack ist bitter
und dem des Strychnins vergleichbar. Es ist nicht versucht
worden, diesen Körper mit Säuren zu verbinden. Compt. rend.
XXXII. p. 510.

LIX.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen Basen.

(Fortsetzung des Auszuges aus den *A. W. Hofmann*'schen Arbeiten. D. Journ. LI, p. 237.)

Über das Verhalten des Anilins und der Alkoholbasen gegen salpetrige Säure. *)

Piria benutzte bekanntlich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxamid, Succinamid und Butyramid, um diese Körper in die entsprechenden Säuren umzuwandeln. Es gelang diesem Chemiker ferner, mit Hülfe desselben Verfahrens die Constitution zweier Verbindungen, des Asparagins und der Asparaginsäure zu ermitteln, die sich durch seine Versuche als Malamid und Malaminsäure charakterisirten. **)

Strecker benutzte später dieselbe Reaction, um die Constitution einiger organischen Körper zu ermitteln und fand, dass die Hippursäure beim Behandeln mit salpetriger Säure eine stickstofffreie Säure von der Formel $C_{18}H_8O_8$ (der Catechugerbsäure isomer), das Glycocoll Glycinsäure $C_4H_6O_6$, das Alanin Milchsäure $C_6H_6O_6$ und das Leucin Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$ lieferten.

Hunt fand ferner ***), dass sich das Anilin beim Behandeln mit salpetriger Säure in phenylige Säure (Phenol, Phenyloxydhydrat) umwandele:

$$\underbrace{H_2(C_{12}H_5)N}_{\text{Anilin}} + NO_3 = \underbrace{HO, C_{12}H_5O}_{\text{phenylige Säure}} + HO + 2N.$$

Diese Umbildung stimmt vollkommen sowohl mit den von Piria und Strecker beobachteten analogen Metamorphosen, als auch mit der anerkannten Beziehung zwischen phenyliger

*) IX. Abhandlung. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, p. 356.

**) D. Journ. XLIV, p. 71.

***) Silliman's Journal; November 1849.

Säure und Anilin überein. Ohlor und Salpetersäure verwandeln die phenylige Säure in trichlorphenylige Säure und trinitrophenylige Säure (Pikrinsäure); ein Gemisch von Salzsäure mit chlorsaurem Kali verwandelt sowohl das Anilin als auch die phenylige Säure in Chloranil (Quadrichlorchinon nach Städeler). Die phenylige Säure wird ferner durch Ammoniak in der That in Anilin übergeführt. Die Stellung des Anilins als Gliedes der Gruppe der phenyligen Säure bedarf also kaum derjenigen Stütze, welche ihr durch Rückbildung in phenyliger Säure zu Theil geworden ist. Trotzdem hat sie insofern ein grosses Interesse, als sie zeigt, wie leicht der Stickstoff aus Verbindungen auszuscheiden ist, welche bisher den kräftigsten Agentien widerstanden haben.

Hunt hat seine Versuche in der Weise angestellt, dass er ein Lösung von Anilin in Salpetersäure mit einem Strome von Stickoxydgas behandelte (nach dem ursprünglichen Verfahren von Piria), ferner, dass er das Verhalten des salzsauren Anilins gegen salpetrigsaures Silberoxyd untersuchte. Hunt erhielt nach beiden Methoden ein dunkelbraunes, nach Castoreum riechendes Oel, das sich in Kali löste, einen beissenden Geschmack besass und beim Behandeln mit Salpetersäure in Pikrinsäure überging. Hofmann hat nur die Versuche Hunt's wiederholt, niemals aber auf diese Weise eine Substanz aus dem Anilin erhalten, die mit Bestimmtheit für phenylige Säure hätte erklärt werden können. Es bildete sich stets eine braune harzähnliche Masse, die nach Castoreum roch, sich auch zum grössten Theile in Kalilösung löste, aus welcher jedoch keine reine phenylige Säure dargestellt werden konnte. Die so erzeugte Masse kann Spuren von phenyliger Säure enthalten, vorzugsweise aber bestand sie aus einer braunen nicht krystallisirten Substanz, neben einem krystallinischen Körper von ausserordentlicher Schönheit, der von Hofmann später in grosser Menge dargestellt wurde, als er das Anilin der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und arseniger Säure aussetzte. Diese krystallinische Substanz ist *nitrophenylige Säure*

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\ ,$$

die sich auch, wie Hofmann seitdem gefunden hat, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf phenylige Säure selbst bildet.

Da das Vorhandensein von freier Salpetersäure der Umwand-
; des Anilins in phenylige Säure Schwierigkeiten entgegensetzte,
versuchte Hofmann die Einwirkung des salpetrigsauren
eroxydes auf salzsaures Anilin. Unter Entwickelung von
em Stickstoffgas trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich
ölähnlicher Körper von dunkler Farbe ab, aus welchem
nylige Säure ohne Schwierigkeit dargestellt werden konnte.
Analyse zeigte die Identität dieses Körpers mit der *pheny-
n Säure* $C_{12}H_6O_2$.

Durch die Anwendung der salpetrigen Säure in Gestalt des
bersalzes oder Kalisalzes (letzteres durch Schmelzen von
em Salpeter erhalten), werden die Schwierigkeiten umgangen,
lche die Einwirkung freier Salpetersäure begleiten, unter deren
nfluss viele Körper eine weitere Zersetzung erleiden würden.

Die Umwandlung des Anilins in phenylige Säure lässt er-
rten, dass die Derivate des Anilins, die Anilide durch die
petrige Säure in ähnlicher Weise eine Umsetzung erleiden, so
ss man dann zur Kenntniss des Zusammenhanges zwischen
n Aniliden und den Pheniden gelangen würde. Vielleicht
sse sich dann die Carbanilsäure in Salicylsäure (Carbophenyl-
re), die Oxanilsäure in Pthalsäure (Oxaphenylsäure) umwandeln,
Salicylsäure und Pthalsäure in enger Beziehung zur Anilin-
ppe stehen, insofern beide, erstere bei ihrem Uebergang in
enylige Säure, letztere bei ihrer Umwandlung in Benzol, Ver-
ndungen geben, die in Anilin übergeführt werden können:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{phenylige Säure.}} + HO + 2N$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Carbanilsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + HO + 2N$$

$$\underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Oxanilsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Pthalsäure.}} + HO + 2N.$$

Durch die Ueberführung des Anilins in phenylige Säure,
lche zu dem ersteren in der Beziehung eines Alkoholes steht,
rde Hofmann veranlasst, einige analoge Versuche mit den
sen der Reihe CnH(n + 3)N anzustellen. Diese Versuche
ten das grosse Interesse dar, dass durch sie die Reihe der
kohole vervollständigt werden könnte. Methylamin, Aethylamin

und Amylamin sind bekanntlich aus den Alkoholen selbst hervorgegangen, während das Propylamin (Oenylamin) und das Butylamin (Petinin) aus Quellen erhalten worden sind, welche mit den Alkoholen in keinerlei Beziehung stehen; die Alkohole der beiden letztgenannten Ammoniakbasen, der Propyl-Alkohol und der Butyl-Alkohol sind auch in der That unbekannt. Das Propylamin entsteht durch die Einwirkung der Alkalien auf *Narcotin* (Wertheim) *); das Butylamin wurde von Anderson unter den Producten der trocknen Destillation thierischer Substanzen gefunden **). Würden nun beide Basen unter dem Einflusse der salpetrigen Säure dieselbe Umwandlung erleiden, wie das Anilin (Phenylamin), so hätte man ein Mittel, die beiden noch fehlenden Alkohole zu erhalten.

Die Versuche bestätigten aber diese Voraussetzung nicht und chlorwasserstoffsaures Aethylamin gab mit salpetrigsaurem Kali oder Silberoxyd destillirt, keinen Alkohol, sondern nur eine geringe Menge eines gelblichen Oeles von gewürzhaftem Geruch und süssem beissenden Geschmack. In grösster Menge trat aber ein gasförmiger Körper auf, der nichts anderes als *salpetrigsaures Aethyloxyd* war:

$$\underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + 2NO_3 = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{salpetrigs. Aethyloxyd.}} + 2HO + 2N$$

Eben so erhielt Hofmann durch gleiche Behandlung von Amylamin salpetrigsaures Amyloxyd. Dass der so erhaltene Körper in der That salpetrigsaures Amyloxyd sei, bewies der Verf. dadurch, dass er das Amyloxyd in Fuselöl umwandelte, indem er die Verbindung mit Kaliumsulfhydrat behandelte. Es erfolgte eine heftige Reaction, es schieden sich Schwefel und Ammoniak aus, und es erzeugte sich Fuselöl:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{salpetrigs. Amyloxyd}} + 6SH = \underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Fuselöl.}} + NH_3 + 2HO + 6S$$

*) Nach Wertheim's neuesten Untersuchungen (d. Journ. LII, p. 181) ist es der Körper $C_{48}H_{27}NO_{14}$ (Propylnarcotin), welcher beim Behandeln mit Alkalien Propylamin giebt. Letztere Base entsteht auch bei der Destillation von Häringslake mit Kali. Anderson stellte endlich das *Propylamin* durch Behandeln von Codeïn mit Kali dar. (Annal. de Chim. LXXVII, p. 381.)

**) *D. Journ.* XLV, p. 160.

ylamin (nach Wertheim's Verfahren dargestellt) ver-
wie Aethylamin, und der Analogie nach zu urtheilen,
ich hier der Salpeteräther des Propylalkohols oder
aures Propyloxyd $C_6 H_7 NO_4$ gebildet haben.
lamin $C_8 H_{11} N$ gab kein Gas, sondern Oeltröpfchen.
hierbei bildende Flüssigkeit muss der Analogie gemäss
rigsaures Butyloxyd $C_8 H_9 NO_4$ gehalten werden, das
bei 80° sieden muss.
ie Bildung des Alkohol aus den salpetrigsauren Aethern
n Versuch dargethan ist, so ist auf diese Weise die
it gegeben, in der Zukunft die noch unbekannten
der Propion- und Buttersäure darzustellen.

---

son untersuchte die Wirkung des Cyanchlorids auf
). Er stellte das zur Darstellung des Toluidins nöthige
s den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheeröls nach
de von Mansfield dar. Das beste Verfahren der Dar-
des Toluols besteht nach dem Verfasser darin, den
Kohlenwasserstoffe, der zwischen 100° u. 120° C.
besonders aufzufangen, mit seinem halben Gewicht
ter Schwefelsäure zu mischen und darauf durch wie-
Destillationen zu reinigen. Der Siedepunkt des Toluols
110° gefunden.
Verwandlung des Toluols in Nitrotoluol wurde auf die
he Weise ausgeführt. Der Siedepunkt des Toluols er-
zwischen 220 u. 225°. Nach der Zinin'schen Methode
rung von Nitroverbindungen ist nur schwierig eine voll-
Umwandlung der Nitrosubstanz durch Schwefelammo-
erlangen, besonders wenn nur ein Aequivalent Unter-
ure vorhanden ist. Wilson benutzte deshalb eine
on Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, mit welcher das
l wiederholt destillirt wurde. Das auf diese Weise er-
oluidin, als oxalsaures Salz mehrmals umkrystallisirt
h Destillation über Aetzkalk gereinigt, hat alle Eigen-
welche sein Entdecker ihm beilegt.
so wie sich das Anilin durch die Einwirkung von
in Melanilin verwandelt, eben so geht auch das Tolui-

---

nal. d. Chem. u. Pharm. LXXVII, p. 216.

din durch gleiche Behandlung in *Metoluidin* $C_{30}H_{17}N_3$ üb[illegible]
Wenn man Toluidin in eine etwas gebogene Röhre bringt, [illegible]
durch gelindes Erwärmen zu einer dünnen Schicht im Innern [illegible]
breitet und sodann gasförmiges Chlorcyan durch das Rohr [illegible]
so erhält man das chlorwasserstoffsaure Salz der neuen B[illegible]
Diese Verbindung wird in Wasser gelöst, das mit etwas Chl[illegible]
wasserstoffsäure versetzt worden ist und aus dieser Lösung [illegible]
Metoluidin durch Kali gefällt, durch Auswaschen von dem Chl[illegible]
kalium getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gerei[illegible]

Die neue Base krystallisirt in kleinen Blättchen, löst [illegible]
wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser.

Die Bildung des Metoluidins ist vollkommen analog der [illegible]
Melanilins *):

$$\underbrace{2C_{14}H_9N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Cyanchlorid}} = \underbrace{C_{30}H_{17}N_3, ClH}_{\text{Chlorwasserstoffs. Metoluidin.}}$$

Das *Platindoppelsalz* hat, wie aus den Analysen von Wilson hervorgeht, die Formel:

$$C_{30}H_{17}N_3, ClH, PtCl_2.$$

Uebergang der flüchtigen Basen in eine Reihe nicht flüchtiger Basen. **)

Hofmann hat früher die Ansicht ausgesprochen, dass die Mehrzahl der flüchtigen Basen durch den allgemeinen Ausdruck

$$\left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\} N$$

dargestellt werden könne, eine Formel, welche, $X = Y = Z = H$ mit der des Ammoniaks zusammenfällt ***). Der Versuch hat gezeigt, dass die Glieder X, Y, Z eine grosse Reihe von Kohlenwasserstoffen, besonders aber die sogenannten Alkoholradical $(Cn H (n+1))$ repräsentiren. Ein weiterer Verfolg dieses Gegenstandes hatte darauf geführt, die flüchtigen Basen je nach der Anzahl der noch vorhandenen Aequivalente *basischen* Wasserstoff zu unterscheiden als Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

---

*) Vergl. d. Journ. LI, p. 219.

**) X. Abhandlung; Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII, p. 253.

***) d. Journ. LI, p. 232.

:hdem es gelungen war, stufenweise ein, zwei oder drei
ente Wasserstoff in dem Ammoniak durch eine entspre-
Anzahl von Atomencomplexen zu vertreten, entstand nun
;e, ob die Agentien, welche diese Substitutionen vermit-
:h ferner fähig seien, auf das letzte Product der Reaction
·ken. Zur Entscheidung dieser Frage unterwarf Hof-
:wei Nitrilbasen, das Diäthylanilin und das Triäthylamin
virkung des Bromäthyls, ohne jedoch zu einer befriedi-
Lösung zu gelangen. Es stellte sich nun heraus, dass
m Falle die Bildung *flüchtiger* Basen veranlasst werde,
eine grössere Anzahl eingetretener Radicalaequivalente
a, als die der Untersuchung unterworfene Nitrilbase selbst.

nn man aber zu völlig wasserfreiem Jodäthyl über Kali-
;etrocknetes Triäthylamin setzt, so erfolgt in der Mischung
:hwacher Wärmeentwickelung eine geringe Färbung und
enigen Tagen ist die Flüssigkeit in eine weisse feste
nasse verwandelt. Setzt man die frischbereitete Mischung
ugenblicke der Temperatur des siedenden Wassers aus,
t eine gewaltsame Reaction statt, die Flüssigkeit siedet
:arrt beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse, die
:ht, selbst in kaltem Wasser und Alkohol, nicht aber in
öste. Die Krystalle wurden durch Lösen in kaltem Wasser
williges Krystallisirenlassen gereinigt. Die neue Ver-
erscheint in schönen grossen scharfbegrenzten Krystal-
sich leicht auf mechanischem Wege von einer kleinen
:iner rothen krystallinischen Jodverbindung, welche durch
wirkung der Luft gebildet worden ist, trennen liessen.
lyse führte zu der Formel:

$$C_{16}H_{20}NJ$$

lung dieser Krystalle erfolgt einfach durch directe Ver-
des Triäthylamins mit Jodäthyl:

$$\underbrace{C_{12}H_{15}N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{C_{16}H_{20}NJ}_{\text{neue Verbindung}}$$

m raschen Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich
ückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, die in geson-
Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in die
gliche *Verbindung* verwandeln.

Die neue Verbindung giebt durch stundenlang fortge
Kochen mit Kalilauge keine flüchtige Base und bleibt vollk
unverändert. Dieses Verhalten schliesst die Annahme eine
logie dieser Verbindung mit den jodwasserstoffsauren
des Aethylamins, Diäthylamins und Triäthylamins vo
men aus.

Obgleich das Jod aus dem neuen Körper nicht dur
entfernt werden kann, lässt es sich leicht durch Silberox
entfernen, welche sich gegen die Jodverbindung ebens
gegen Jodkalium verhalten. Mit salpetersaurem Silberox
mischt, giebt die Lösung der Jodverbindung Jodsilb
aus dem Filtrat krystallisirt beim Abdampfen salpetersaur
in zerfliesslichen Krystallen; mit schwefelsaurem Silbero
folgt eine ganz ähnliche Zerlegung. Die Flüssigkeiten
vollkommen neutral. Digerirt man aber die Lösung der K
mit frischgefälltem Silberoxyd, so scheidet sich ebenfal
silber aus, die Flüssigkeit nimmt aber sogleich eine sta
lische Reaction an; dieselbe Reaction erfolgt durch die
kung von Aetzbaryt auf das schwefelsaure Salz.

Diese Reactionen zeigen eine auffallende Analogie
Jodverbindungen der Alkalimetalle. Die mit Jod ver
Molekulargruppe verhält sich genau wie Kalium und I
und ist in jeder Beziehung ein organisches Metall, für
Hofmann den Namen *Teträthylammonium* vorschlägt,
andeuten soll, dass sich die neue Verbindung als Ammo

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

betrachten lässt, in welchem sämmtliche Wasserstoffaeq
durch eine entsprechende Anzahl von Aethylaequivalenten
ten worden sind:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N$$

: erwähnte krystallinische Verbindung ist demnach *Teträ-
noniumjodid;*

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N, J.$$

ı das Oxyd des organischen Metalles, das *Teträthylam-
ıoxydhydrat*, darzustellen, wird das Jodid mit überschüs-
chwefelsauren Silberoxyd behandelt, und aus der erhal-
ösung Schwefelsäure und überschüssiges Silberoxyd durch
ntfernt. Einfacher und besser verfährt man aber, wenn
lberoxyd nach und nach in kleinen Portionen zu einer
erwärmten Lösung der Jodverbindung setzt, bis die Farbe
stehenden Jodsilberniederschlages permanent gelb bleibt.
em Abfiltriren des Jodsilbers hat man eine klare farblose
:eit, welche die isolirte Base gelöst enthält; sie reagirt
lkalisch und zeigt einen ätzenden Geschmack, welcher die
it des Chinins mit der Schärfe der kaustischen Alkalien
t. Die concentrirte Lösung zerstört die Epidermis und
die Fette wie Kalilauge. Eben so wie siedendes Kali, führt
iedendes Teträthylammoniumoxydhydrat das indifferente
ımid in die Base *Furfurin* über; es zersetzt den Oxal-
er in Oxalsäure und Alkohol und kann in Trommer's
robe dem Kali substituirt werden. Das Verhalten der
Base gegen die Metalloxyde stimmt mit Ausnahme des
xydes, das sich im Ueberschusse der Base nicht löst,
ı der fixen Alkalien in jeder Beziehung überein.

ıe mässig concentrirte Lösung von Teträthylammonium-
lrat läst sich ohne Veränderung bis zum Sieden erhitzen;
i sehr lange Zeit fortgesetztem Abdampfen tritt allmählich
ıng ein. Dieselbe Veränderung erfolgt selbst im Wasser-
enn die Base vorher zur Trockne verdampft wird. Die
rirte Lösung der Base setzt nach einigen Tagen im luft-
Raume lange, haarfeine Nadeln ab, welche ausserordent-
fliesslich sind und mit der grössten Begierde Kohlensäure
n. Die Analysen dieses Körpers führten zu keinem be-
n Resultate; ein anderer in der Amylreihe angestellter
ı war jedoch von besserem Erfolg und aus der sich nie
ıenden *Analogie* der Aethyl- und Amylreihe lässt sich der

Schluss ziehen, dass der Rückstand des Abdampfens der Lösung das wahre *Teträthylammoniumoxydhydrat*

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO,HO$$

ist, das dem Kalihydrat entspricht; die erwähnten haarfeinen Krystalle können möglicherweise dem krystallisirten Kalihydrat KO, HO + 4 Aq. entsprechen.

Beim Abdampfen einer Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat beginnt die Zersetzung des letzteren und es entwickelt sich hierbei Wasser, ein sehr alkalisches, in Wasser ziemlich lösliches Oel und ein entzündliches Gas. Die ölige Base besitzt alle Eigenschaften des Triäthylamins, das entzündliche Gas alle Eigenschaften des ölbildenden Gases.

Die Zersetzung des Teträthylammoniumoxydhydrates unter dem Einflusse der Wärme lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO, HO = 2HO + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_4H_4$$

Diese Umsetzung liefert eine weitere Bestätigung für die Zusammensetzung der Base; sie giebt uns ferner ein gutes Mittel zur Darstellung des Triäthylamins im Zustande vollkommener Reinheit; sie verdient endlich Beachtung, in so fern sie einen neuen Fall darbietet, in welchem sich die vielfach angenommene Analogie des Aethyljodids und Aethyloxydes verläugnet. Wäre die Zersetzung des Teträthylammoniumoxydes der des Jodids vollkommen analog, so sollte man erwarten, dass ersteres sich in Triäthylamin und Aethyloxyd oder Alkohol spalten werde:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_4H_5J$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_4H_5O$$

Statt des Aethers aber entwickelt sich Wasser und ölbildendes Gas.

Das *Platinsalz* ist ein orangegelber krystallinischer Niederhlag, welcher in jeder Beziehung den entsprechenden Kaliumıd Ammoniumsalzen gleicht. Aus der wässrigen Lösung kann in schönen Octaedern krystallisirt erhalten werden. Die Anase führt zu der Formel:

$$C_{16}H_{20}NCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NCl, PtCl_2$$

Das *Goldsalz* schlägt sich als citronengelbes schwach kryllinisches Pulver nieder, wenn man die beiden Chloride mit nander vermischt; in kaltem Wasser und Chlorwasserstoffsäure es wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem umkrystallisirt werden kann. Die Analyse führt zu der Formel:

$$C_{16}H_{20}NCl, AuCl_3 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NCl, AuCl_3$$

Von den *Quecksilbersalzen* stellte Hofmann die *Chlorrbindung:*

$$C_{16}H_{20}NCl, 5HgCl = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NCl, 5HgCl$$

ıd die entsprechende *Jodverbindung:*

$$C_{16}H_{20}NJ, 5HgJ = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NJ, 5HgJ$$

ır.

Cyansäure liefert mit der neuen Base einen krystallinischen örper, der sich als gewöhnlicher Harnstoff betrachten lässt, in elchem vier Aequivalente Wasserstoff durch vier Aequivalente ethyl vertreten sind *).

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass durch die stufeneise Ersetzung der Wasserstoffaequivalente im Ammoniak durch ethyl eine allmähliche Veränderung der Eigenschaften bedingt ird, welche wir in dem Typus selbst am Ammoniak wahrehmen.

---

*) Vergleiche Wurtz in d. Journ. LIII, p. 50.

Das Aethylamin löst sich leicht im Wasser, fast eben leicht als das Ammoniak selbst; im Diäthylamin ist diese Eig schaft schon weniger hervortretend; das Triäthylamin endlich noch weniger löslich. Indem aber ein viertes Aequivalent Ae assimilirt wird, wird das entstandene Product plötzlich wi so löslich, dass es kaum im trocknen Zustande erhalten wei kann. Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin sind zus mengesetzte *Ammoniake*, während die teträthylirte Base wes lich eine zusammengesetzte *Ammoniumverbindung* ist.

Wird Teträthylammoniumoxyd mit Jodäthyl anhaltend kocht, so bildet sich Teträthylammoniumjodid und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO, HO + C_4H_5J = C_4H_5O,HO + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ.$$

Durch die Einwirkung von *Jodmethyl* auf *Triäthyl* entsteht *Methylotriäthylammoniumjodid:*

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + C_2H_3J = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ$$

Durch die Einwirkung des *Jodamyls* auf *Triäthylamin* *Amylotriäthylammoniumjodid:*

$$C_{22}H_{26}NJ = \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}NJ$$

Durch Kochen mit Silberoxyd werden aus den beiden stehenden Körpern die Basen isolirt.

Bei der Einwirkung der Wärme auf *Amylotriäthylam niumoxydhydrat* bildet sich Wasser, Aetheringas und neue Base, *Diäthylamylamin*

$$\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N, \text{ denn:}$$

$$C_{22}H_{26}NO, HO = 2HO + \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N + C_4H_4$$

Durch die Einwirkung des *Jodmethyls* auf *Diäthylamyla* bildet sich *Methylodiäthylamylammoniumjodid:*

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NJ$$

mit Silberoxyd und Wasser behandelt in *Methylodiäthyl-ylammoniumoxydhydrat* übergeht. Wenn man letzteren per der Einwirkung der Wärme unterwirft, so entweichen sser und ölbildendes Gas und es bildet sich die Base *Me-läthylamin:*

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO, HO = 2HO + \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_4H_4$$

Es wird also bei dieser Reaction Aethyl durch Methyl drängt.

Einwirkung des Jodäthyls auf Diäthylanilin).*

Das Diäthylanilin lässt sich mit Jodäthyl zu einer klaren issigkeit mischen. Wenn man diese Mischung in einer Röhre geschmolzen, der Temperatur des siedenden Wassers aussetzt, bildet die klare Flüssigkeitssäule allmählich zwei Schichten, n denen die untere immer mehr an Volumen zunimmt und dlich beim Erkalten zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrt. enn durch Destillation der Ueberschuss von Diäthylanilin oder däthyl getrennt worden ist, so bleibt in der Retorte *Triäthylo-enylammoniumjodid* zurück, dem eine kleine Quantität jod-sserstoffsaures Diäthylanilin anhängt. Letzteres wird durch lberoxyd entfernt. Das Platindoppelsalz der Base war zusam-engesetzt nach der Formel

$$C_{24}H_{20}NCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NCl,PtCl_2$$

Durch die Einwirkung der Wärme spaltet sich das *Triäthyl-enylammoniumoxydhydrat* in Diäthylophenylamin (Diäthyl-ilin) und Aetherin:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2HO + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4H_4$$

*) Abhandlung X. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX. p. 11.

Durch die Einwirkung des *Jodmethyls* auf *Aethylamy lin* entsteht eine Mischung von jodwasserstoffsaurem Aethyl anilin und *Methyläthylamyloammoniumjodid:*

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N + C_2H_3J = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NJ$$

Nachdem das Aethylamylanilin von der Base mit den gen Namen getrennt worden ist, wurde das Platindoppelsal gestellt, dessen Analyse zu folgender Formel führte:

$$C_{28}H_{24}NCl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NCl, PtCl_2$$

Durch die Einwirkung der Wärme zerfällt das *Methyl amylophenylammoniumoxydhydrat* in Wasser, Aetherin un neue Nitrilbase, welche Methyl, Amyl und Phenyl enthält:

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2HO + C_4H_4 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Die letzte Base *Methylamylophenylamin* ist ein Oel v genehmem Geruche und fast unlöslich im Wasser.

*Basen der Methylreihe**).

Wenn man *Jodmethyl* mit einer concentrirten wäss Ammoniaklösung behandelt, so löst sich dasselbe schnell a die Vollendung der Reaction giebt sich durch eine gelbe der Flüssigkeit zu erkennen. Die Lösung enthält fünf ver dene Jodide:

Ammoniumjodid $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NJ$

Methylammoniumjodid $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} NJ$

---

*) Die in dem Folgenden beschriebenen Versuche wurden vo pitain Reynold's begonnen.

Dimethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{c} H \\ H \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} CJ$

Trimethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{c} H \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} NJ$

Tetramethylammoniumjodid $\left.\begin{array}{c} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} NJ$

Von diesen fünf Verbindungen bilden sich die erste und die
zte in überwiegender Menge. Von den übrigen konnte nur
s Methylammoniumjodid durch Zahlen nachgewiesen werden.

Aus der Lösung setzt sich das *Tetramethylammoniumjodid*
prächtigen, blendend weissen Nadeln ab; alle übrigen Salze
eiben in der Mutterlauge zurück. Das Tetramethylammonium-
did verhält sich der entsprechenden Aethylverbindung analog.
ese neue Methylbase liefert beim Erhitzen merkwürdigerweise
in Methylen, sondern bläht sich stark auf und verflüchtigt sich
llkommen. Der Verf. hat mit dem stark alkalischen Destillat
een Versuch angestellt, ohne jedoch zu einem vollkommenen
rständnisse der Zersetzungsweise gelangt zu sein.

Von den in der Mutterlauge des Tetramethylammoniumjodids
thaltenen Basen gelang es dem Verf., nur das Platindoppelsalz
s Methylamins rein darzustellen.

Basen der Amylreihe.

Die hierauf bezüglichen Untersuchungen hat der Verf. unter
r Mitwirkung der Herren W. und A. Bennett angestellt.

Durch die Einwirkung des *Bromamyls* auf *Amylamin* stellt
er Verf. *Diamylamin* dar; diese Base erscheint als ein leich-
s Oel, das sich in Wasser nur wenig löst, demselben aber
kalische Reaction ertheilt. Der Geruch ist eigenthümlich aro-
iatisch, der Geschmack brennend. Sie siedet bei 170°. Die
nalyse des Platindoppelsalzes führt zu der Formel:

$$C_{20}H_{23}N, ClH = \left.\begin{array}{c} H \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{array}\right\} N, ClH$$

Durch die Einwirkung des ***Bromamyls*** auf *Di*
entsteht die Base ***Triamylamin***, die man auch durch
des Tetramylammoniumoxydhydrates erhält. Es gl
Diamylamin, siedet aber erst bei 257°.

Die Analyse des Platindoppelsalzes führte zu der

$$C_{30}H_{33}N, ClH, PtCl_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N, ClH, PtCl_2$$

Durch drei- bis viertägiges Sieden einer Mischur
amylamin und ***Jodamyl*** erhielt der Verf. eine M
fettartiger Krystalle von ***Tetramylammoniumjodid.***
wurde zuerst allein, um das freie Jodamyl zu entfer
mit Kali, um das Ammoniak und die niederen Amy
zutreiben, destillirt. Das neue Jodid gleicht in sei
eigenschaften den früher beschriebenen Verbindunge
Art. Es hat die Formel:

$$C_{40}H_{44}NJ = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NJ$$

Wird das Jodid mit Silberlösung bis zum Sie
so entsteht eine alkalische, überaus bittere Lösung von
ammoniumoxydhydrat. Durch Zusatz von Kalilaug
ser Körper in Gestalt einer Oelschicht auf der Ob
Flüssigkeit abgeschieden. Eine mässig concentri
dieser Base setzt nach längerem Stehen vollkommen
bildete Krystalle ab, die nur wenig zerfliesslich si
langsam Kohlensäure anziehen. Diese Krystalle schm
Erwärmen in ihrem Krystallwasser und geben beim
eine zähe, halbfeste Masse von Tetramylammonium
die ausserordentlich zerfliesslich ist, und bei höherer
Triamylamin und einen Kohlenwasserstoff giebt, der v
lich ***Amylen*** ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO, HO = 2HO + \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N +$$

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung
meln der aus dem Ammoniak abgeleiteten Basen:

Ammoniak Amin $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Aethylamin	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Diäthylamin	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Triäthylamin	$\left.\begin{matrix}[illegible]\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	[illegible]moniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}[illegible]\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ [illegible]
							Methylotriäthylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO,HO$
	Amylamin	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Diamylamin	$\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Triamylamin	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Amylotriäthylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO,HO$
					Amylodiäthylamin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Tetramylamoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}NO,HO$
					Methyläthylamylamin	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Methylodiäthylamylammoniumoxydhyrat	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}NO,HO$
	Anilin Phenylamin	$\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Aethylanilin Aethylophenylamin	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Diäthylanilin Diäthylophenylamin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Triäthylophenylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}NO,HO$
			Methylanilin Methylophenylamin	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Methyläthylamin	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}NO,HO$
					Diamylanilin	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$		
			Amylanilin Amylophenylamin	$\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Aethylamylanilin	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$		

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich als allgeme Resultat, dass die Einwirkung der Brom- und Jodverbindur der Alkoholradikale auf das Ammoniak die Bildung von verschiedenen Gruppen veranlasst. Von diesen sind die Gli dreier Gruppen, welche dem Ammoniak (NH_3) entspre flüchtig, während die der vierten Gruppe, welche dem Ammon oxyd (NH_4O) entspricht, sich bei der Einwirkung der W zerlegen. Die Leichtigkeit, mit welcher die Glieder der vi Gruppe aus denen der vorhergehenden entstehen, und die fache Rückbildung dieser aus der vierten Gruppe, macht le gewissermaassen zum Verbindungsgliede zwischen den flücl und nichtflüchtigen Alkaloïden. Eine grosse Anzahl der na chen Alkaloide liefert bei der trocknen Destillation oder bein handeln mit Kali flüchtige Basen, unter denselben Bedingu unter welchen die *nichtflüchtigen gepaarten Ammoniakve dungen, flüchtige gepaarte Ammoniake* liefern. Vergleich die Formeln des Chinins und des Chinolins, so bemerkt dass beide Substanzen dieselbe elementare Differenz zeige man zwischen dem Tetramethylammoniumoxydhydrat und Trimethylamin wahrnimmt:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO_2}_{\text{Chinin}} - C_2H_4O_2 = \underbrace{C_{18}H_8N}_{\text{Chinolin}}$$

$$\underbrace{C_8H_{13}NO_2}_{\text{Tetramethylammonium-oxydhydrat}} - C_2H_4O_2 = \underbrace{C_6H_9N}_{\text{Trimethylamin}}$$

Der Verf. fand, dass Chinolin beim Behandeln mit methyl in eine schöne Krystallmasse verwandelt werde, v ein neues Jodid enthält, das sich von dem jodwasserstoffs Chinin dem Ansehn nach nicht unterscheiden lässt. Die I suchung dieses Salzes ist noch nicht beendigt. Jedenfa die Darstellung des Methylchinolins höchst interessant. Aehı Krystallmassen gaben das Coniin und Nicotin beim Beha mit Jodäthyl.

LX.

Ueber die schwefligsauren Salze des Kupfers.

Von

J. B. Rogojski. *)

(Aus dem *compt. rend. des travaux de Chim. 1851, p. 156*, vom Verfasser mitgetheilt.)

Es haben sich schon mehrere Chemiker mit der Untersuchung [de]r schwefligsauren Kupfersalze beschäftigt. Chevreul **) [m]achte zuerst die Beobachtung, dass sich beim Behandeln des [Kupferoxydhydrat]en oder des kohlensauren Kupferoxydes mit einer Lösung [vo]n schwefliger Säure rothe Krystalle bilden, welche dieser [C]hemiker für schwefligsaures Kupferoxyd ($5SO_2, 4Cu_2O + 5Aq.$) [h]ielt. Das letztere Salz soll sich auch beim Erhitzen eines Ge[me]nges von schwefligsaurem Kali oder Natron mit schwefel[sa]urem Kupferoxyd bilden. Muspratt ***) wiederholt die Ver[su]che von Chevreul und fand die rothen Krystalle nach der [F]ormel:

$$SO_2, Cu_2O + Aq.$$

[z]usammengesetzt. Einige Zeit nachher gab Böttinger †) die[s]em Salze die Formel:

$$4SO_2, 3Cu_2O + 4Aq.$$

[E]r beschrieb ferner eine Verbindung von schwefligsaurem Am[m]oniak und Kupferoxydul: ($3SO_2, 2Cu_2O, N_2H_6 + 3Aq.$)

Rammelsberg ††) versuchte in einer ausführlichen Arbeit [ü]ber die Sulfite zu zeigen, dass das schwefligsaure Kupferoxydul [v]on Chevreul nur schwefligsaures Kupferoxyd-oxydul nach [d]er Formel:

---

*) Vergl. die Arbeit von Döpping d. J. Bd. LIII, p. 99, welchem die Arbeiten seines Vorgängers, wie es scheint, unbekannt geblieben sind

**) *Annales de Chimie LXXXIII, p. 181.*

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. L, p. 284.

†) ibid. LII, p. 410.

††) *Poggendorff's* Annalen, LXVII, p. 397.

$$SO_2, CuO + SO_2, Cu_2O + 2Aq.$$

sei. Muspratt *) endlich entgegnet Rammelsberg, [illegible] er seine Untersuchungen wiederholt und seine alte Formel [illegible] stätigt gefunden habe.

Um zu zeigen, wie wenig die Resultate der Analysen di[illegible] Chemiker übereinstimmen, führe ich die Analysen der ro[illegible] Krystalle an:

	Chevreul.	Muspratt.	Böttinger.		Rammelsberg.			
Schwefel	16,1	14,25	17,2	00,0	17,5	17,5	17,2	00,[illegible]
Kupfer	50,4	56,13	49,8	50,0	49,2	46,8	50,1	47,[illegible]
Wasserstoff	—	0,9	—	—	—	—	—	—

	Muspratt.				
Schwefel	14,4	15,4	14,9	14,3	15,4
Kupfer	54,1	52,4	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	—	—

Es ist zu bemerken, dass die Analysen von Chevre[illegible] Böttinger und Rammelsberg ziemlich mit einander üb[illegible] einstimmen, besonders wenn man die grosse Veränderlichkeit [illegible] Sulfite an der Luft in Betracht zieht. Muspratt dagegen erhi[illegible] weniger Schwefel und eine grössere Menge Kupfer als die ers[illegible] genannten Chemiker. Uebrigens stimmen die verschied[illegible] Analysen Muspratt's (Kupfer 56,3 — 54,1 — 52,4) so wen[illegible] überein, dass es unmöglich ist, aus solchen Resultaten Schlüs[illegible] zu ziehen.

Dieser Gegenstand schien mir einer neuen Untersuchung werth zu sein, und ich stellte in Gerhardt's Laboratorium und unter dessen Leitung eine Reihe von Versuchen an.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak.

Wenn man zu schwefligsaurem Ammoniak schwefelsaures Kupferoxyd setzt, so dass das erstere im Ueberschusse vorhanden ist, so erzeugt sich ein gelbbrauner Niederschlag, der sich auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd sogleich wieder auflöst, besonders leicht, wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt wird. Es setzen sich aus der Flüssigkeit Blättchen in grosser Menge ab; ist die Lösung sehr concentrirt, so bildet sich ein rehfarbener, körniger Niederschlag. Die Blättchen sind farblos oder gelblich und erscheinen unter dem Mikroskope als aus sechs-

*) Poggendorff's Annalen XLI, p. 211.

itigen Tafeln bestehend. Der körnige Niederschlag besteht aus ssen an den Kanten abgestumpften Prismen, so dass diesel- in das Octaeder übergehen. Das nämliche Salz wird sehr cht dargestellt, wenn man schwefligsaures Kupferoxyd mit rschüssigem schwefligsauren Ammoniak fällt und durch die ne Lösung einen Strom schwefligsaures Gas leitet, bis die- lbe entfärbt ist. Das Salz setzt sich darauf ab. Es wird mit tem Wasser gewaschen. Ein sehr gutes Mittel, das schweflig- re Kupferoxydul-Ammoniak in grosser Menge zu erhalten, steht darin, den rothen Niederschlag der sich beim Er- zen des Gemenges von schwefligsaurem Ammoniak mit schwe- saurem Kupferoxyd erzeugt in Ammoniak zu lösen, und durch e Flüssigkeit einen Strom schwefligsaures Gas zu leiten. Es det sich sogleich ein krystallinischer weisser Niederschlag, der r noch mit kaltem Wasser gewaschen zu werden braucht. i dieser Darstellung muss man sich wohl hüten, das schweflig- re Gas zu lange Zeit hindurchzuleiten, da es sonst das parat verändern würde.

Die Analysen der Salze dieser verschiedenen Darstellungs- ten gaben folgende Resulte:

I. 1,000 Gr. farblose Blättchen gaben 0,491 Kupferoxyd.

II. 0,500 Gr. körnige Krystalle gaben 0,248 Gr. Kupferoxyd.

III. 0,500 Gr. desselben Salzes gaben beim Glühen in einer Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd 0,117 Gr. Wasser.

IV. 0,500 Gr. desselben Salzes gaben beim Glühen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt 0,242 Gr. Kupferoxyd und 0,737 Gr. schwefelsauren Baryt.

V. 0,500 Gr. eines dritten Präparates gaben 0,249 Gr. Kupferoxyd.

VI. 0,500 Gr. eines vierten Präparates gaben 0,247 Gr. Kupferoxyd.

VII. 0,510 Gr. desselben Salzes in einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, abgedampft, mit Platinchlorid gefällt und wieder mit Alkohol behandelt, gaben 0,288 Gr. metallisches Platin.

Diese Analysen geben die folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Schwefel	—	—	—	20,2	—	—	—
Kupfer	39,3	39,6	—	38,7	39,8	39,5	—
Wasserstoff	—	—	2,6	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	7,9

Es ist zu bemerken, dass ausser der Analyse Nr. IV. Kupferbestimmungen durch einfaches Glühen des Salzes au führt worden sind. Man erlangt dadurch ein sehr gen Resultat, wenn man das Glühen so lange fortsetzt, dass Niederschlag vollkommen schwarz aussieht. Die Umwandlung Salzes in Kupferoxyd lässt sich leicht ausführen, wenn man dasselbe einige Stückchen Filtrirpapier bringt, das bei s Verkohlung das schwefligsaure Salz in Sulfuret überführt, welc letztere sehr leicht durch Glühen in Kupferoxyd umgewan werden kann. Bei der Analyse IV. ist der Kupfergehalt nä lich etwas zu gering ausgefallen, weil durch Filtriren und W schen stets einige Spuren verloren gehen.

Die vorstehenden Analysen stimmen mit der Formel:

$$SO_3 \, Cu \, Am$$

d. h. mit wasserfreiem schwefligsauren Kupferoxydul-Ammo überein ($Cu = Cuprosum$, $Am = NH_4$):

S	32	19,8
Cu	64	39,5
H_4	4	2,4
N	14	8,6
O_3	48	29,7
	162	100,0

Die Zusammensetzung des vorstehenden Salzes ist eine n und ist noch von keinem Chemiker gefunden worden. Es sch mir jedoch, als ob das von Böttinger beschriebene we Salz mit dem meinigen identisch wäre; dieser Chemiker sch aber ein unreines Salz vor sich gehabt zu haben, das wa scheinlich kleine Mengen des rothen Salzes enthielt.

Das schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak hat folge Eigenschaften. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; beim Sie mit Wasser wird es roth und entwickelt schweflige Säure, w rend schwefligsaures Ammoniak in Lösung bleibt. Der ro Körper ist nur Kupferoxydul, wie ich mich durch Reactio und durch die Gewichtszunahme überzeugt habe, die der Kör bei seinem Uebergang in Kupferoxyd erleidet.

Die Umwandlung lässt sich durch folgende Gleichung aus-
ücken:

$$2 SO_2 Cu Am = SO_2 + Cu_2 O + SO_3 Am_2.$$

Durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure,
ibt das schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak schwefelsaures
pferoxyd und metallisches Kupfer.

Wenn man schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak in Was-
r zertheilt und durch die Flüssigkeit einen Strom schweflig-
ures Gas leitet, so wird das Salz mennigeroth und geht in ein
lz über, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften des
hwefligsauren Kupferoxydules zeigt. Ich werde auf diese Ver-
ndung sogleich wieder zurückkommen.

Wenn man schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak in eine
sung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt, so verwandelt es
ch sogleich in ein rothes Salz, das fälschlich für schweflig-
ures Kupferoxydul gehalten ward, das aber in der That
hwefligsaures Kupferoxydul-oxyd ist, wie auch sehr richtig
ammelsberg bemerkt. Die neue Bildungsweise, die ich für
eses Salz kennen gelehrt habe, stellt die Zusammensetzung
st; es findet bei der Bildung dieses Körpers eine doppelte Zer-
tzung statt:

$$\left.\begin{matrix} 2 SO_3 Cu Am \\ SO_4 cu cu \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 2 SO_3, Cu cu \\ SO_4 Am Am. \end{matrix}\right.$$

Schwefligsaures Kupferoxydul.

Unter allen Chemikern, die sich mit den schwefligsauren
lzen des Kupfers beschäftigt haben, scheint mir Muspratt
r einzige gewesen zu sein, der schwefligsaures Kupferoxydul
ter den Händen gehabt hat. Dieser Chemiker giebt aber nicht
e Bedingungen der Bildung dieses Salzes genau an. Ich mei-
erseits habe sowohl mit dem Kupferoxyd und der schwefligen
üre, als auch mit schwefligsaurem Kupferoxyd und schweflig-
urem Ammoniak nur schwefelsaures Kupferoxydul-oxyd er-
alten können. In dieser Beziehung stimme ich also vollkom-
en mit Rammelsberg überein. Es ist mir jedoch gelungen,
as wirkliche schwefligsaure Kupferoxydul darzustellen und
war durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf das
rüher beschriebene schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak.
Bei dieser Reaction kann sich sicher kein Kupferoxydsalz bilden.

Die schweflige Säure entzieht einfach dem schwefligsau Kupferoxydul das Ammoniak und lässt schwefligsaures Kupf oxydul in reinem Zustand zurück.

Ich stelle das letztere Salz auf die Weise dar, dass i schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak in Wasser zerth und längere Zeit hindurch durch die Flüssigkeit einen St schweflige Säure leite. Das Salz nimmt sogleich eine mem rothe Farbe an, während die überstehende Flüssigkeit farl ist. Wenn man frisch dargestelltes und noch feuchtes schwef saures Kupferoxydul-Ammoniak anwendet, so erscheint schwefligsaure Kupferoxydul als vollkommen krystallinisc Pulver, dessen Farbe der des schwefligsauren Kupfero oxyduls ähnelt, jedoch etwas heller ist. Unter dem Mikrosk bemerkt man auch einen Unterschied in der Form; das sch fligsaure Kupferoxydul erscheint in deutlich ausgebildeten rec gulären Säulen, während das schwefligsaure Kupferoxydul-(gewöhnlich in undeutlichen schiefen Prismen erscheint. grösste Theil des schwefligsauren Kupferoxydes wird bei di Darstellung unlöslich; zuweilen löst es sich jedoch durch ü schüssige schweflige Säure in kleiner Menge auf. Diese Q tität wird durch Siedenlassen der Flüssigkeit abgeschieden; scheidet sich als rothes, krystallinisches Pulver aus, das u dem Mikroskop in Gestalt abgestumpfter Octaeder erscheint.

I. 0,245 Gr. durch Sieden der schwefligsauren Flüs keit erhalten, gaben 0,172 Gr. Kupferoxyd.

II. 0,500 Gr. des abgesetzten rothen Salzes gaben 0,35 Kupferoxyd.

III. 0,300 Gr. einer neuen Darstellung gaben 0,210 Kupferoxyd.

IV. 0,309 Gr. gaben 0,029 Gr. Wasser.

V. 0,392 Gr. einer dritten Darstellung gaben beim Gl mit Salpeter u. kohlensaurem Natron 0,272 Gr. Ku oxyd und 0,443 Gr. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,500 Gr. geben 0,040 Gr. Wasser.

Diese Resulte gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Schwefel	—	—	—	—	14,9	—
Kupfer	56,2	56,2	56,0	—	55,5	—
Wasserstoff	—	—	—	1,0	—	0,9

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$SO_3 Cu_2 + Aq.$$

lche erfordert:

S	32	14,1
Cu_2	128	56,6
H_2	2	0,9
O_4	64	28,4
	226	100,0

Eine sehr charakteristische Reaction zeigt die Genauigkeit ieser Formel und hebt den Unterschied zwischen dem schwefligsuren Kupferoxydul und demjenigen Salz, welches fälschlich für is letztere gehalten worden ist, hervor.

Wenn man concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf reines hwefligsaures Kupferoxydul giesst, so entsteht sogleich weisses pferchlorür, während die überstehende Flüssigkeit gelblich gerbt ist. Auf Zusatz von Wasser entfärbt sich die Flüssigkeit igleich. Stellt man den nämlichen Versuch mit dem Salze an, is bisher für schwefligsaures Kupferoxydul gehalten worden t, so schlägt sich ebenfalls weisses Kupferchlorür nieder, die erstehende Flüssigkeit ist aber braunroth gefärbt; auf Zusatz in Wasser wird sie aber grün, wie eine Lösung von Küpferilorid. Durch Ammoniak lassen sich ebenfalls beide Salze iterscheiden; wenn man Ammoniak zu den salzsauren Lösunin dieser Salze setzt, so entsteht sogleich eine intensiv blaue irbung mit dem angeblichen schwefligsauren Kupferoxydul von hevreul, während reines Salz gar nicht, oder kaum bemerkir gefärbt wird. Wenn man zu diesen Reactionen die eben igegebene Bildungsweise des schwefligsauren Kupferoxydulyds fügt, nach welcher dieses Salz durch doppelte Zersetzung is schwefelsauren Kupferoxydes und schwefligsauren Kupferydul-Ammoniaks entsteht, so bleibt kein Zweifel über die Verhiedenheit beider Salze übrig.

Schwefligsaures Kupferoxydul-oxyd.

Diese Verbindung ist das schwefligsaure Kupferoxydul von hevreul. Ich erhielt sie auf verschiedene Weise und stets in der nämlichen Zusammensetzung. Man stellt dieses Salz ir, indem man Kupferoxyd mit Wasser anrührt und durch die lüssigkeit einen Strom schwefligsaures Gas leitet. Aus der ckelgrünen Flüssigkeit setzen sich mit der Zeit rothe Krystalle

von schwefligsaurem Kupferoxydul-oxyd ab und die Flüssigkeit entfärbt sich. Es ist bemerkenswerth, dass die grüne Lösung sich selbst durch überschüssige schweflige Säure nicht entfärbt, wenn man die Operation ohne Anwendung von Wärme vornimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure (die sich durch Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxydes gebildet hat) nicht alles Kupferoxydsalz in Kupferoxydulsalz übergeht.

Das schwefligsaure Kupferoxydul-oxyd lässt sich ferner erhalten, wenn man schwefligsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd einige Zeit lang erhitzt. Man kann auch schwefligsaures Natron anwenden. Bei Anwendung von schwefligsaurem Kali erhält man, was die Farbe anbelangt, anscheinend dasselbe Product; es enthält aber stets Kali in nicht unbedeutender Menge.

Die Analysen des schwefligsauren Kupferoxydul-oxydes gaben mir folgende Resultate:

I. 0,412 Gr. aus Kupferoxyd und schwefliger Säure dargestellt, gaben 0,253 Gr. Kupferoxyd.

II. 0,520 Gr. gaben beim Glühen mit Bleiglätte 0,051 Gr Wasser.

III. 0,500 Gr. aus schwefligsaurem Ammoniak und schwefligsaurem Kupferoxyd dargestelllt, gaben 0,309 Gr Kupferoxyd.

IV. 0,500 Gr. gaben 0,049 Gr. Wasser.

V. 0,425 Gr. in einer dritten Darstellung gaben 0,262 Gr Kupferoxyd.

VI. 0,500 Gr. gaben 0,630 Gr. schwefelsauren Baryt.

VII. 0,500 Gr. einer vierten Darstellung gaben 0,304 Gr Kupferoxyd (das angewendete Salz enthielt etwas schwefelsaures Salz).

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Schwefel	—	—	—	—	—	17,3	—
Kupfer	49,1	—	49,4	—	49,3	—	48,6
Wasserstoff	—	1,1	—	1,1	—	—	—

Diese Zahlen gaben die Formel:

$$SO_3\, Cu\, cu + Aq.$$

Die Theorie giebt:

S	32	16,4
Cu	64	49,4
ou	32	
H_2	2	1,0
O_4	64	33,2
		100,0

Schwefligsaures Kupferoxydul-oxyd mit schwefligsaurem Kali.

Ich habe so eben bemerkt, dass man zur Darstellung des ıwefligsauren Kupferoxydul-oxydes Kupferoxyd und schweflige ure, oder schwefelsaures Kupferoxyd und schwefligsaures nmoniak anwenden kann. Bei Anwendung von schwefligırem Natron habe ich stets ein Salz erhalten, dessen Kupferhalt von 50—51 p. C. variirte. Es war demnach schwefligures Kupferoxydul-oxyd mit etwas Natron. Schwefligsaures ıli kann nicht zur Darstellung des schwefligsauren Kupferydul-oxydes angewendet werden, denn das Product, obgleich der obigen Verbindung in Bezug auf das krystallinische Aushn und die Farbe gleicht, enthält stets bedeutende Mengen von ıli. Ich habe zwei Producte von verschiedenen Darstellungen ıalysirt und ziemlich dieselben Resultate erhalten. Die Gegenırt des Kalis lässt sich übrigens in allen mit schwefligsaurem ıli dargestellten Salzen durch Glühen der letzteren in einer atinschale nachweisen; der Rückstand ist stets breiartig und ibt an kaltes Wasser schwefelsaures Kali ab, das durch Platinlorid gefällt wird.

I. 0,500 Gr. gaben beim Glühen mit Salpeter und Soda 0,260 Gr. Kupferoxyd und 0,675 Gr. schwefelsauren Baryt.

II. 0,500 Gr. eines andern Präparats gaben 0,267 Gr. Kupferoxyd und 0,685 Gr. schwefelsauren Baryt.

III. 0,500 Gr. wurden in Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Platinchlorid gefällt, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen. Es wurden erhalten 0,332 Gr. Kaliumplatinchlorid.

Das in Rede stehende Salz giebt beim Glühen in einer öhre kein Wasser, wie es das mittelst Kupferoxyd und schwefer Säure, oder mittelst schwefligsaurem Ammoniak und

schwefelsauren Kupferoxyd erzeugte schwefligsaure Kupferoxydul-oxyd thut.

Die vorstehenden Analysen gaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Schwefel	18,6	18,8	—
Kupfer	41,6	42,6	—
Kalium	—	—	10,6

Die Formel:

$$(SO_4 K_2, 3SO_3 Cu cu)$$

erfordert:

S_4	128	18,6
Cu_3	192	41,9
cu_3	96	
K_2	78	11,3
O_{12}	192	28,2
		100,0

Häufig erhielt ich bei der Darstellung des vorstehenden Salzes weisse und glänzende Blättchen, welche das dem eben beschriebenen Ammoniaksalz entsprechende schwefligsaure Kupferoxydkali zu sein scheinen. Ich bemerkte jedoch, dass diese Verbindung sich schnell in der kupferoxydhaltigen Flüssigkeit in das rothe Salz umwandelt.

Schlüsse.

Aus der vorstehenden Abhandlung glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Das rothe krystallisirte schwefligsaure Kupferoxydul von Chevreul ist *schwefligsaures Kupferoxydul-oxyd*

$$SO_3 Cu cu + Aq;$$

da es sich durch einfaches Mischen von schwefligsaurem Kupferoxyd mit schwefligsaurem Kupferoxydul-Ammoniak erzeugt; beim Uebergiessen mit Salzsäure giebt es ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid.

2. Wenn man das schwefligsaure Kupferoxydul-oxyd in Ammoniak löst, so erzeugt sich eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich, wenn man schwefligsaures Gas hindurchleitet, *schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak*

$$SO_3 Cu Am$$

in Gestalt eines weissen krystallisirten Salzes absetzt.

3. Die letztgenannte Verbindung wandelt sich unter dem Einflusse von überschüssiger schwefliger Säure in ein rothes,

[illegible]llisirtes Salz um, welches die Zusammensetzung des wirk-[illegible]n *schwefligsauren Kupferoxyduls*

$$SO_3\,Cu_2 + Aq$$

[illegible]itzt, welches sich von dem oben erwähnten, andern rothen [illegible]z dadurch unterscheidet, dass es mit Chlorwasserstoffsäure [illegible]ergossen, nur weisses Kupferchlorür giebt.

4. Schwefelsaures Kali kann nicht zur Darstellung der [illegible]rstehenden Salze benutzt werden, weil das erhaltene Product [illegible]mer schwefligsaures Kali enthält, dessen Quantität der Formel:

$$SO_3\,K_2,\ 3\,SO_3\,Cu\,cu$$

[illegible]tspricht.

Diese Thatsachen erklären die Widersprüche, die man in [illegible]n Resultaten der Analysen der schwefligsauren Salze des [illegible]pfers antrifft.

LXI.

Ueber die Aschenbestandtheile einiger Lycopodiumarten: Lyc. complanatum, Lyc. Chamaecyparissus, Lyc. clavatum, so wie über die Säure von Lyc. complanatum.

Von

Heinrich Ritthausen.

In den meisten bis jetzt untersuchten Pflanzenaschen hat man die Thonerde nur in Spuren oder in so geringer Menge aufgefunden, dass deren Vorkommen keine Bedeutung weiter beizumessen war und man meist geneigt ist, sie von Verunreinigungen der Asche durch beigemengte Bodenart herzuleiten und von ihr als wesentlichem Aschenbestandtheil überhaupt ganz abzusehen.

Eine grössere Menge hat man allein in Lycopodium complanatum nachgewiesen, in dessen Asche sie gegen die übrigen Bestandtheile sehr vorwaltet; die Pflanze gewährt dadurch einiges Interesse, das noch insofern vermehrt wird, als die Thonerde in der frischen Pflanze an eine organische Säure gebunden ist,

nerde enthalten, indem nicht einmal Spuren davon nachge-
ien werden konnten; jedoch deuteten die erhaltenen Reac-
en eine etwas eigenthümliche Zusammensetzung an, die aus
ı Folgenden zu ersehen ist. Eine organische Säure konnte
beiden nicht aufgefunden werden.

I. Die Aschen.

Lycopodium Chamaecyparissus und clavatum wurden nach
: Methode von Erdmann analysirt; bei Lyc. complanatum
ısste jedoch auf andere Weise verfahren werden.

Lycopodium complanatum.

Da die Asche eine ziemliche Menge Phosphorsäure enthält,
o wurde sie nach Berzelius' Methode, die Thonerde von
er Phosphorsäure zu trennen, nachdem Kieselsäure, Alkalien
nd die verunreinigenden Substanzen Sand und Kohle auf dem
ewöhnlichen Wege abgeschieden waren, mit 1½ Th. Kieselsäure
nd 6 Th. Soda ½ Stunde lang bei Rothglühhitze im Platintiegel
eschmolzen. Die zusammengesinterte durch etwas Manganoxyd
rünlich gefärbte Masse wurde mit Wasser ausgezogen, welches
as gebildete phosphorsaure Natron und etwas Kieselsäure, die
urch Vermischen mit Salzsäure und Abdampfen unlöslich ge-
acht wurde, auflöste, und es diente diese Flüssigkeit nach Ab-
heidung der Kieselsäure zur Bestimmung der *Phosphor-
säure.* Die ungelöst zurückgebliebenen Substanzen wurden mit
alzsäure übergossen, wieder abgedampft und die trockne Masse
urch Salzsäure wieder ausgezogen, die sämmtliche Basen:
'honerde, Kalk- und Talkerde, Mangan- und Eisenoxyd
uflöste. Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde die Lösung
ıit Ammoniak übersättigt und möglichst schnell filtrirt; das
iltrat enthielt die ganze Menge des Kalks und der Magnesia, —
och geringe, nicht bestimmbare Mengen Manganoxyd — die wie
ewöhnlich daraus bestimmt worden sind. Der Niederschlag
urde in Salzsäure gelöst, zu der Lösung überschüssiges Kali
inzugesetzt und erhitzt; es schied sich Eisenoxyd aus, welches
och einmal auf die angegebene Weise behandelt, alsdann aber
rieder gelöst und durch Ammoniak gefällt wurde. Die Lösung
ler Thonerde in Kali wurde erst mit Salzsäure angesäuert, dann
nit Ammoniak übersättigt und dadurch die Thonerde abgeschieden.

Kali (Natron war nicht vorhanden) Schwefelsäure, Kohlensäure und Chlor sind auf gewöhnliche Weise bestimmt worden. Beim Abdampfen der Flüssigkeit, welche die Lösung der Alkalien enthielt, schied sich immer eine bestimmbare Menge Magnesia aus, die bei der Fällung der Erden durch Ammoniak aufgelöst zurückgeblieben war; sie ist jedesmal bestimmt und hinzugerechnet worden.

Auf diesem Wege wurden folgende Resultate erlangt:

In 0,800 Gr. von Kohle und Sand befreiter Asche sind enthalten:

0,073 Gr.	Kieselerde			= 9,625
0,127 Gr.	$2MgO, PO_5$	= 0,082 Gr.	PO_5	= 10,250
0,170 „	CaO, CO_2	= 0,0602 „	CaO	= 7,525
0,120 „	$2MgO, PO_5$	= 0,043 „	MgO	= 5,400
0,034 „	Mn_2O_3 u. Fe_2O_3			= 4,250
0,290 „	Al_2O_3			= 36,250
0,191 „	ClK	= 0,121 „	KO	= 15,125
0,106 „	BaO, SO_3	= 0,036 „	SO_3	= 4,500

0,513 Gr. reine Asche gaben:

0,022 Gr.	CO_2			= 4,290
0,014 „	$ClAg$	= 0,0034 „	Cl	= 0,660
				97,875

Fürst zu Salm-Horstmar hat 38,5 p. C. Thonerde und 16 p. C. Kieselerde gefunden; die vorliegenden Differenzen erklären sich vielleicht dadurch, dass zu vorstehender Analyse die im Muffelofen bereitete Asche ausgesuchter und sorgfältig gereinigter Pflanzen benutzt wurde, während jener die, aus den beim Abdampfen der wässrigen Abkochung erhaltenen Rückständen, bereitete Asche anwendete.

Lycopodium Chamaecyparissus.

Dieselbe wird von manchen Botanikern als eine besondere Species, von andern dagegen als Varietät von complanatum aufgeführt; von diesem lässt es sich durch sein dunkleres Grün und durch die enger zusammenstehenden Zweige leicht unterscheiden. Die Asche zeichnet sich durch einen sehr unbedeutenden Gehalt von Kalk und phosphorsaurem Eisenoxyd, welches letztere gar nicht zu bestimmen war, ferner durch einen hohen Gehalt von Magnesia, Phosphorsäure und Schwefelsäure aus.

ron enthält es nicht; Kohlensäure und Thonerde sind gar
ht vorhanden:

99 Gr. reine Asche gaben:

				Auf 100 Theile berechnet.
0,163	Gr.	Kieselsäure		= 14,700
0,841	„	$2MgO, PO_5$	= 0,300 Gr. MgO	= 27,051
0,0096	„	CaO, CO_2	= 0,0054 „ CaO	= 0,487
0,257	„	ClK	= 0,162 „ KO	= 14,607

338 Gr. reine Asche gaben:

0,263	Gr.	Kieselsäure		= 14,30
0,017	„	CaO, CO_2	= 0,0092 Gr. CaO	= 0,539
1,430	„	$2MgO, PO_5$	= 0,510 „ MgO	= 27,747
0,417	„	ClK	= 0,263 „ KO	= 14,300
0,670	„	BaO, SO_3	= 0,229 „ SO_3	= 12,459

497 Gr. reine Asche gaben:

0,165	Gr.	PO_5		= 33,199

213 Gr. reine Asche gaben:

0,405	Gr.	PO_5		= 33,388
0,425	„	Ba, SO_3	= 0,145 Gr. SO_3	= 11,953

Demnach besteht die Asche, auf 100 Theile berechnet und
1 Mittel aus

Kieselsäure	= 14,500
Kalkerde	= 0,513
Talkerde	= 27,399
Kali	= 14,453
Phosphorsäure	= 33,293
Schwefelsäure	= 12,225
	102,383

Lycopodium clavatum.

Es enthält keine Spur von Thonerde. Von den vorhandenen
schenbestandtheilen sind nur folgende bestimmt worden:

Phosphors. Eisenoxyd	= 17,086	p. C.
Kalkerde	= 4,799	„
Talkerde	= 11,002	„
Kali	= 21,535	„
Phosphorsäure	= 9,331	„
Kohlensäure	= 14,843	„

Ausser diesen sind noch Chlor, Kieselsäure und Schwefel-
ure, aber nicht Natron vorhanden.

II. Die Säure.

1.

Die sorgfältig gereinigten Pflanzen wurden mehrmals mit
asser ausgekocht; da das vorhandene Thonerdesalz der orga-

nischen Säure in heissem Wasser vollständig löslich ist, so hält man auf diese Weise die ganze Quantität der Säure.

Die Abkochung reagirte deutlich sauer und zeigte e säuerlich bitteren, hintennach tintenartigen alaunigen Geschm Nach dem Filtriren und Abdampfen bis auf $^1/_8$ ihres Volu treten diese Eigenschaften deutlicher noch hervor.

Zu der concentrirten Flüssigkeit wurde *basisch essigsa Bleioxyd* gesetzt; es entstand ein voluminöser schmutzig we Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen d SH zersetzt wurde. Die nach abermaligem Filtriren vom Sc felblei geschiedene Flüssigkeit liess sich durch Erhitzen dem überschüssigen Schwefelwasserstoff befreien, sie v bis zur Hälfte abgedampft und nun zu folgenden Vers verwendet.

Zunächst wurde ein neutrales Kalisalz dargestellt und folgt benutzt:

Eisenchlorid färbte die Lösung dunkler; die entstandene braune Färbung verschwand bei Zusatz von Salz

Salpetersaures Silberoxyd bewirkte eine Trübung; nach e Zeit entstand ein *dunkelbrauner* Niederschlag.

Chlorcalcium brachte in der Kälte keine Trübung hervor; anhaltendem Kochen entstand aber ein *weisser* N schlag.

Kalkwasser bewirkte weder in der Kälte noch in der Hitze Niederschlag.

Frisches Kalkhydrat ergab *beim Kochen* einen *weissen* N schlag.

Versuche zur Darstellung von Salzen.

Das neutrale Kalisalz bildete nach vorsichtigem Abda im Wasserbade eine vollkommen amorphe d braune Masse.

Das saure Kalisalz verhielt sich eben so, von Krystallen Spur.

Ein saures Ammoniaksalz wurde in deutlichen Krystallen, in zu geringer Menge erhalten, als dass weitere suche hätten damit angestellt werden können.

Die Quantität der verwendeten Pflanzen betrug circa $^3/_4$

2.

Während vorige Versuche mit Pflanzen angestellt wurden, im Herbst gesammelt und mehrere Monate hindurch liegen lieben, mithin vollkommen ausgetrocknet waren, dienten zu ser Untersuchung frische, erst kurze Zeit vorher gesammelte bis zur Blüthe reife Frühlingspflanzen. Sie wurden wie ner mit Wasser ausgekocht. Die Abkochung wurde aber h vor dem Abdampfen mit so viel frischem Kalkhydrat vertt, dass sie noch *sauer reagirte,* wobei kein Niederschlag olgte. Hierauf wurde sie bis zur Siedehitze einige Zeit ertt, — es entstand ein *flockiger Niederschlag,* — und siedend ss filtrirt. Der entstandene Niederschlag wurde durch vernte Schwefelsäure zersetzt, der gebildete schwefelsaure Kalk rch kohlensaures Blei, wobei die Flüssigkeit bis zum Sieden iitzt und schnell filtrirt wurde, entfernt.

Die auf diesem Wege erhaltene Lösung setzte beim Abdampfen, nächst im Sandbade, dann unter der Schwefelsäureglocke ystalle ab, die theilweise noch aus schwefelsaurem Kalk, zumeist r aus dem Bleisalze der organischen Säure bestanden. Die Abkochung verwendeten Pflanzen, gegen 1½ Pfd., gaben ess so wenig Ausbeute an Säure, dass weder eine Elemenanalyse, noch eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen den konnte; ich musste mich daher mit denselben Versuchen nügen, die in 1 angestellt worden waren, erhielt aber *diebe n Reactionen.*

Es war nun bei Untersuchung der Säure besonders auf gende Säuren Rücksicht genommen worden: Weinsäure, eisensäure, Equisetsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Gerbren. In Folge der erhaltenen Reactionen muss man von der *insäure,* die Arosenius*) in der Pflanze aufgefunden hat, esehen werden; sie hätte bei Gegenwart von Kalk schon *in Kälte* einen Niederschlag gegeben und es musste ein *kryllinisches saures Kalisalz* erhalten werden.

Ameisensäure kann nicht vorhanden sein, denn bei Zusatz salpetersaurem Silber wurde von Reduction nichts beobachtet.

---

*) Berzel. Lehrbuch. Fünfte Aufl. Bd. III, S. 489.

Aconit- oder *Equisetsäure* giebt kein krystallisirtes Ammoni salz. Bei Zusatz von Eisenchlorid wurde ferner keine Reacti erhalten, die auf das Vorhandensein einer Gerbsäure gede hätte. —

Die erhaltenen Reactionen verweisen vielmehr auf *Citron säure* und *Aepfelsäure*, indem die Kalksalze beider beim E hitzen sich ausscheiden. Da aber Citronensäure mit Kalkwas gekocht schon einen Niederschlag giebt, da ferner der dunk braune Niederschlag bei Zusatz von salpetersaurem Silberox für Aepfelsäure charakteristisch sein soll und endlich das Ka salz der Citronensäure in Ammoniak löslich ist, nach an stellten Versuchen sich aber gar nichts löste, so scheint *Aepf säure die Säure zu sein, welche mit der Thonerde als l liches Salz verbunden ist.*

Leider war es wegen Mangel an Material nicht mögli die Versuche so weit zu vervollständigen, als zur vollkomme Gewissheit wünschenswerth ist; sollte es möglich sein, eine deutende Quantität von Lycopodium complanatum zu erlang so werde ich die Untersuchung noch durch die fehlenden D wenigstens durch eine Atomgewichtsbestimmung ergänzen.

Fürst zu Salm-Horstmar hat, um sich das eigenthü liche Vorkommen der Thonerde zu erklären, die frischen St wurzeln der Pflanze nach gehöriger Reinigung auf saure Reac geprüft und gefunden, dass diese blaues Lakmuspapier rötl Demnach darf wohl angenommen werden, dass das Thonerde als saures Salz in der Pflanze existire, die Aufnahme der Th erde aber von der betreffenden Säure abhängig ist.

John*) giebt in seiner Abhandlung noch an, dass wässrige Abkochung eine gute Beize liefert. Derselbe h übrigens Essigsäure und auch Kupfer gefunden; beide Anga sind aber durchaus unrichtig, da von keinem dieser bei Körper auch nur Spuren nachgewiesen werden konnten.

Die von mir angestellten Untersuchungen sind im Labo torium des Herrn Prof. Erdmann und unter dessen güt Leitung ausgeführt worden.

---

*) John's chem. Schriften. Bd. VI, S. 59.

LXII.
Analysen einiger Zwickauer Steinkohlen.

Von
Ludwig Brückner.

Da die nachstehenden im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann angestellten Analysen den Zweck hatten, den technischen Werth der untersuchten Kohlen zu bestimmen, so wurden dazu einige grössere, mehrere Pfund schwere Stücken, welche von Herrn Fikentscher zu Zwickau so ausgewählt waren, dass sie möglichst die mittlere Qualität jeder der angewandten Sorten repräsentirten, in ein gleichartiges, feines Pulver verwandelt und von diesem die zur Analyse bestimmte Menge genommen.

Die untersuchten Kohlen sind: 1) Russkohle vom Bürgerschacht; 2) Pechkohle vom Bürgerschacht; 3) Pechkohle vom Auroraschacht.

I. *Aschenbestimmungen.*

Sämmtliche hierzu verwendete Kohlen wurden bei 100° C. getrocknet, gewogen und in einer Muffel bei Rothglühhitze eingeäschert.

1. Russkohle vom Bürgerschacht

a) 2,2365 Grm. Kohle lieferte 0,0245 Grm. Asche = 1,09 Proc.
b) 1,941 „ „ „ 0,021 „ „ = 1,08 „

Die Asche stellte ein schmutzig-rosenrothes, etwas zusammengesintertes Pulver dar.

2. Pechkohle vom Bürgerschacht.

a) 1,601 Grm. Kohle lieferte 0,027 Grm. Asche = 1,68%.
b) 1,8745 „ „ „ 0,0315 „ „ = 1,68%.

Die Asche war ein schmutzig weisses, etwas zusammengebackenes Pulver.

3. Pechkohle vom Auroraschacht.

a) 1,624 Grm. Kohle gaben 0,1015 Grm. Asche = 6,25%.
b) 2,2355 „ „ „ 0,1405 „ „ = 6,28%.

II. *Qualitative Untersuchung der Aschen.*

Russkohle vom Bürgerschacht. Wasser löste kaum eine Spur. Die Asche wurde mit Salzsäure gekocht, ein Theil derselben löste sich mit gelber Farbe, ein anderer Theil blieb als ein schmutzig-weisses Pulver zurück, was vor dem Löthrohr unschmelzbar war und sich auch in der Phosphorsalzperle nicht löste. Es war demnach wesentlich ***Kieselsäure.***

Der in der Säure gelöste Theil wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und mit Kali gekocht. Es schied sich ***Eisenoxyd*** aus; aus der Flüssigkeit konnte durch Neutralisiren mit Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak ***Thonerde*** gefällt werden. — Die von dem durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit oxalsaurem Ammoniak Spuren von ***Kalk*** und mit phosphorsaurem Natron Spuren von ***Magnesia.*** — Von Säuren konnte nur noch ***Schwefelsäure*** nachgewiesen werden.

Die Aschen der ***Pechkohle aus dem Bürgerschacht*** und der ***Pechkohle vom Auroraschacht*** enthielten dieselben Bestandtheile, mit Ausnahme der Spuren von Magnesia, welche in ihnen nicht wahrgenommen werden konnten.

Die Bestandtheile der Aschen waren demnach: Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Talkerde, Schwefelsäure und Kieselsäure.

III. *Quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes.*

Die bei der qualitativen Untersuchung aufgefundene Schwefelsäure hatte sich jedenfalls nur durch Oxydation des in der Kohle feinvertheilten und auch in kleinen Aederchen sichtbaren Schwefelkieses erzeugt.

Zur Schwefelbestimmung wurden die Kohlen bei 100° C. getrocknet, gewogen und durch vorsichtiges Erhitzen mit Salpetersäure unter öfterem Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's oxydirt, so, dass die Kohle ihre schwarze Farbe verlor und in eine rothbraune Masse sich verwandelte. Diese wurde mit Wasser ausgelaugt und die Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Der mit siedendem Wasser ausgewaschene schwefelsaure *Baryt* wurde geglüht und gewogen. In dem ausgelaugten Rück-

[...]nde der Kohle konnte nach dem Schmelzen mit Soda auf der [...]le keine Spur von Schwefel nachgewiesen werden.

1. Russkohle aus dem Bürgerschacht.

2,788 Grm. Kohle lieferte 0,076 Grm. schwefelsauren Ba[...] = 0,37% Schwefel.

2. Pechkohle aus dem Bürgerschacht.

0,586 Grm. Kohle lieferte 0,017 Grm. schwefelsauren Ba[...] = 0,40% Schwefel.

3. Pechkohle aus dem Auroraschacht.

0,916 Grm. Kohle lieferte 0,032 Grm. schwefelsauren Ba[...] = 0,48% Schwefel.

IV. Quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs.

Die bei 100° getrockneten Kohlen wurden in dem Mar[...]and-Erdmann'schen Verbrennungs-Apparate der Elementar[...]alyse unterworfen.

1. Russkohle aus dem Bürgerschacht.

0,406 Grm. Kohle lieferten	1,2207 Grm.	Kohlensäure	=	82,00% C.
„ „ „ „	0,215 „	Wasser	=	5,88% H.
0,375 „ „ „	1,1265 „	Kohlensäure	=	81,92% C.
„ „ „ „	0,1685 „	Wasser	=	4,98% H.
0.200 „ „ „	0,604 „	Kohlensäure	=	82,36% C.
„ „ „ „	0,093 „	Wasser	=	5,15% H.

Das Mittel dieser Analysen giebt: 82,10% C. und 5,34% H.

2. Pechkohle aus dem Bürgerschacht.

0,390 Grm. Kohle lieferten	1,144 Grm.	Kohlensäure	=	80,00% C.
„ „ „ „	0,1915 „	Wasser	=	5,45% H.
0,3395 „ „ „	0,994 „	Kohlensäure	=	79,85% C.
„ „ „ „	0,165 „	Wasser	=	5,40% H.
*) 0,260 „ „ „	0,724 „	Kohlensäure	=	80,00% C.
„ „ „ „	0,129 „	Wasser	=	5,54% H.

Das Mittel giebt 80,00% C. und 5,50% H.

---

*) *Von Herrn Halse, stud.* chem. aus London, analysirt.

3. Pechkohle aus dem Auroraschacht.

a) 0,4055 Grm. Kohle lieferten 1,097 Grm. Kohlensäure = 73,7

„ „ „ „ 0,174 „ Wasser = 4,76

b) 0,366 „ „ „ 0,992 „ Kohlensäure = 73,91

„ „ „ „ 0,1525 „ Wasser = 4,6

Das Mittel giebt 73,85 % C. und 4,70 % H.

V. *Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Kohlen.*

Die Bestimmung geschah im Varrentrapp-Will'sch Apparate durch Glühen mit Natronkalk.

1. Russkohle aus dem Bürgerschacht.

a) 2,264 Grm. Kohle gaben 0,234 Grm. Platinsalmiak = 0,65 % N.

b) 1,8105 Grm. Kohle gaben 0,188 Grm, Platinsalmiak = 0,65 % N.

2. Pechkohle aus dem Bürgerschacht.

1,9145 Grm. Kohle lieferten 0,2715 Grm. Platinsalmiak = 0,88 % N.

3. Pechkohle vom Auroraschacht.

a) 1,912 Grm. Kohle lieferten 0,183 Grm. Platinsalmiak = 0,60 % N.

b) 2,118 Grm. Kohle lieferten 0,2035 Grm. Platinsalmiak = 0,60 % N.

In 100 Theilen der bei 100° C. getrockneten Kohle sin demnach enthalten:

Russkohle vom Bürgerschacht.		Pechkohle vom Bürgerschacht.		Pechkohle vom Auroraschacht.	
82,10	Kohlenstoff	80,00	Kohlenstoff	73,85	Kohlenstoff
5,34	Wasserstoff	5,50	Wasserstoff	4,70	Wasserstoff
0,65	Stickstoff	0,88	Stickstoff	0,60	Stickstoff
0,37	Schwefel	0,40	Schwefel	0,48	Schwefel
1,09	Asche	1,68	Asche	6,27	Asche
10,45	Sauerstoff	11,54	Sauerstoff	14,10	Sauerstoff
100,00		100,00		100,00	

Der Brennwerth der Kohlen ergiebt sich aus obigen Resul taten unter der, bekanntlich der Berthier'schen Methode de Brennwerthsbestimmung zu Grunde liegenden Voraussetzung, das

r Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Kohlenstoff oder Wasser-
ff gleiche Wärmemengen liefert, wie folgt:

1. *Russkohle.* 1 Gewichtstheil reiner Kohlenstoff erfordert
i der Verbrennung zu Kohlensäure 2,66 Gewichtstheile Sauer-
ff, folglich erfordern die in der Russkohle enthaltenen 82,1 Koh-
nstoff 218,4 Gewichtstheile Sauerstoff. Die in der Kohle ent-
ltenen 5,34 Wasserstoff nehmen 5,34 $\times$ 8 = 42,72 Sauer-
off auf. Die brennbaren Elemente von 100 Russkohle fordern
mnach 261,1 Sauerstoff zur Verbrennung. Die Kohle selbst
thält 10,4 Sauerstoff, welche von der obigen Menge in Ab-
chnung zu bringen sind, wonach die Kohle bei der Verbren-
ng 250,7 Sauerstoff aufnimmt. Wenn nun ein Gewichtstheil
uerstoff bei seiner Verbindung mit Kohlenstoff oder Wasser-
off 2,931 Gewichtstheile Wasser von 0° auf 100° erhitzen
nn, so werden die zur Verbrennung von 100 Russkohle er-
rderlichen 250,7 Sauerstoff 7348 Wasser auf 100° erhitzen,
der die Kohle wird 7348 Wärmeinheiten liefern.

2. *Pechkohle vom Bürgerschacht* giebt nach vorhergehender
Weise berechnet 7189 Wärmeeinheiten.

3. *Pechkohle vom Auroraschacht* liefert 6442 Wärme-
inheiten.

Für praktische Zwecke ist noch zu bemerken, dass die
ufttrockne Russkohle bei 100° getrocknet 8%,
„ Pechkohle vom Bürgerschacht bei 100° getrocknet 8%,
„ „ „ Auroraschacht „ „ „ 6%,
n Gewicht verlor.

LXIII.

Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide.

Von

Dr. Hinterberger.

(A. d. Sitzungsberichten der Kais. österr. Academie d. W.)

Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse des Quecksilbers im Allgemeinen schien es nicht uninteressant, die Verbindungen des Quecksilberchlorides mit den gewöhnlicheren Alkaloiden einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen; denn man durfte von vornherein vermuthen, dass sich dieselbe Mannigfaltigkeit auch hier geltend machen werde und konnte sogar hoffen, vielleicht neue Fingerzeige für die Beurtheilung der Constitution dieser merkwürdigen Körper zu erhalten.

Ich habe bisher die bezüglichen Verbindungen des Chinins, Cinchonins, Piperins und Morphins untersucht, und behalte mir vor, die Arbeit gelegentlich auch noch auf andere organische Basen auszudehnen.

I. Chinin-Quecksilberchlorid.

Löst man gleiche Theile von reinem Chinin und von Quecksilberchlorid in starkem Alkohol auf, und mischt beide Lösungen, nachdem man die Lösung des Chinins vorher mit Salzsäure schwach angesäuert hat, so bildet sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit ein ziemlich reichlicher Niederschlag von körnig-krystallinischer Beschaffenheit. Der Niederschlag erscheint sogleich, wenn anstatt starken Alkohols verdünnter Weingeist angewendet wird; er ist aber dann nicht so deutlich krystallinisch wie im ersten Falle. Da diese Verbindung in kaltem Alkohol und Aether, so wie auch in Wasser sehr schwer löslich ist, so kann sie ohne merklichen Verlust auf dem Filtrum ausgewaschen werden. Bei 100° C. getrocknet bleibt sie gänzlich unverändert.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,502 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,6555 Grm. Kohlensäure, 0,174 Grm. Wasser und 0,151 Grm. Quecksilber.

2. 0,836 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst

romsauren Bleioxydes 1,1035 Grm. Kohlensäure 0,2955 Grm. asser und 0,248 Grm. Quecksilber. Diess gibt in 100 Theilen:

	Gefunden:		Berechnet:		
Kohlenstoff	35,60	36,00	35,93	C_{20}	120
Wasserstoff	3,85	3,93	3,89	H_3	13
Quecksilber	30,08	29,66	29,94	Hg_1	100
Stickstoff	" "	" "	4,19	N_1	14
Chlor	" "	" "	21,26	Cl_1	71
Sauerstoff	" "	" "	4,79	O_2	16
			100,00		334

raus sich sofort die Formel

$$C_{20}H_{12}NO_2 + HCl + HgCl$$

gibt. Die Analyse dieser Verbindung bestätigt also neuerdings Formel, welche Liebig schon vor geraumer Zeit für das inin aufgestellt hatte.

II. Cinchonin-Quecksilberchlorid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Gewichtseile Cinchonin und Quecksilberchlorid in der erforderlichen nge sehr starken Weingeistes auflöst, die Lösung des Cinonins mit Salzsäure versetzt und beide Auflösungen unter beindigem Umrühren mischt. Nach wenigen Augenblicken errt hierbei die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von kleinen ystallnadeln. Der erhaltene Niederschlag wird auf das Filtrum bracht, und zuerst mit sehr starkem Weingeist, hierauf mit mlich viel Wasser und zuletzt mit einem Gemische von Aether d Alkohol gewaschen. Die lufttrockenen Krystalle können ohne ränderung im Wasserbade völlig getrocknet werden. Die so haltene Verbindung ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und ssig starkem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in issem Wasser und etwas erwärmtem wässerigen Weingeiste. n kalter concentrirter Salzsäure wird sie in grosser Menge löst.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,5658 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst romsauren Bleioxydes 0,735 Grm. Kohlensäure, 0,1937 Grm. asser und 0,178 Grm. Quecksilber.

2. 0,413 Grm. Substanz gaben mittelst chromsauren Bleiydes verbrannt 0,5362 Grm. Kohlensäure, 0,1436 Grm. Wasser d 1303 Grm. Quecksilber.

3. 1,1487 Grm. Substanz lieferten auf dieselbe Weise verbrannt 1,5029 Grm. Kohlensäure, 0,3954 Grm. Wasser 0,3609 Grm. Quecksilber.

4. 1,4684 Grm. Substanz gaben endlich bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit reinem Aetzkalk 1,2859 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

Diese Werthe entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden:				Berechnet:		
Kohlenstoff	35,42	35,40	35,69	—	35,74	C_{38}	228
Wasserstoff	3,80	3,86	3,82	—	3,76	H_{24}	24
Quecksilber	31,46	31,55	31,44	—	31,35	Hg_2	200
Chlor	—	—	—	21,67	22,26	Cl_4	142
Stickstoff	—	—	—	—	4,39	N_2	28
Sauerstoff	—	—	—	—	2,50	O_2	16
					100,00		638

Hieraus ergiebt sich für diese Verbindung die Formel:

$$C_{38}H_{22}N_2O_2 + 2HCl + 2HgCl,$$

d. i. 1 Aequivalent zweifach salzsaures Cinchonin + 2 Aequivalente Quecksilberchlorid.

Bekanntlich hat Laurent schon vor längerer Zeit das zweifach salzsaure Cinchonin und eine Platin-Doppelverbindung desselben dargestellt, welche diesem Quecksilbersalze ganz analog zusammengesetzt ist. Die Formel, die er hierbei für das Cinchonin aufstellte, wurde aber vielfach bezweifelt, weil man Bedenken trug, an die Existenz einer so ungewöhnlichen Verbindung zu glauben, wie die von 2 Aequiv. Salzsäure mit 1 Aequiv. einer Basis. Nach den genau übereinstimmenden Resultaten, welche diese Quecksilberverbindung geliefert hat, scheint man jedoch jenen Zweifel aufgeben zu müssen, will man anders sich nicht gezwungen sehen, in dem Aequivalente des Cinchonins eine ungerade Zahl von Kohlenstoffaequivalenten anzunehmen*).

III. Piperin - Quecksilberchlorid.

Um diese Verbindung zu erhalten, muss man eine Lösung von 1 Theil Piperin in starkem Alkohol, die durch Salzsäure schwach angesäuert ist, mit einer weingeistigen Auflösung von

*) Es wird mein nächstes Bemühen sein, das hiezu verwendete Cinchonin auf dieselbe Weise zu behandeln, wie es H. Hlasiwecz in seiner Arbeit über das Cinchonin Annal. d. Chimie und Pharmacie Bd. LXXVII. H. 1 angiebt.

Gewichtstheilen Quecksilberchlorid versetzen, und das Gemisch [m]ehrere Tage lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf von häufig einem Tage zeigen sich die ersten Krystalle; ihre Grösse [un]d Menge nimmt dann ziemlich rasch zu. Die nach 2 — 3 [Ta]gen abgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge ge[tre]nnt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Herr Schabus [ha]tte die Güte, die Form dieser Krystalle zu bestimmen. Sie [ge]hören dem anorthotypen Systeme nach der Mohs'schen Be[ze]ichnungsweise an; ihre Farbe ist schwach citronengelb; an [de]r Luft so wie im Wasserbade bei 100° werden sie etwas [du]nkler, behalten aber dabei ihren schönen Glanz und ihre [Du]rchsichtigkeit. Sie sind im Wasser unlöslich, schwer löslich [in] concentrirter Salzsäure und kaltem Alkohol, leicht löslich in [he]issem Weingeist.

Die Analyse des Piperin-Quecksilberchlorides ergab folgende [Re]sultate:

1. 0,8500 Grm. der Verbindung lieferten bei der Verbren[nu]ng mittelst chromsauren Bleioxydes 1,4637 Grm. Kohlensäure [0,3]42 Grm. Wasser und 0,1897 Grm. Quecksilber.

2. 0,6772 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit[tel]st chromsauren Bleioxydes 1,156 Grm. Kohlensäure, 0,2747 [Gr]m. Wasser und 0,1515 Grm. Quecksilber.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden:			Berechnet:	
Kohlenstoff	46,96	46,55	47,17	C_{70}	420
Wasserstoff	4,47	4,51	4,49	H_{40}	48
Quecksilber	22,329	22,37	22,46	Hg_2	200
Stickstoff	—	—	—	N_2	28
Chlor	—	—	—	Cl_3	106,5
Sauerstoff	—	—	—	O_{12}	96
			100,00		898,5

Diese Zahlenwerthe führen zur Formel:

$$C_{70}H_{37}N_2N_{10} + HCl + 2HgCl + 2HO$$

IV. Morphin-Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Morphin [m]it einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid im Ueber[sc]husse, so erhält man sogleich einen reichlichen weissen Nieder[sc]hlag von krystallinischer Beschaffenheit. Aus der abfiltrirten [Fl]üssigkeit setzen sich nach längerer Zeit seidenglänzende Kry[st]allbüschelchen in beträchtlicher Menge ab. Der weisse Nie-

derschlag und diese Krystallbüschelchen sind eine und die
Verbindung. Löst man den ursprünglich erhaltenen krystal
schen Niederschlag in heissem Weingeist auf, so scheidet
der grösste Theil beim Erkalten in etwas grösseren Kryst
terchen wieder aus. Da diese Verbindung in kaltem W
Weingeist und Aether sehr schwer löslich ist, so kann sie d
hinreichendes Auswaschen auf dem Filtrum leicht vollständig
reinigt werden. Von concentrirter Salzsäure wird sie schon
gewöhnlicher Temperatur in sehr grosser Menge aufgelöst
überlässt man eine solche Auflösung der freiwilligen Ver
pfung in einem abgesperrten Raume, dessen Boden mit gröb
gepulvertem Aetzkalk bedeckt ist, so gelingt es bisweilen,
Verbindung in ziemlich grossen und vollkommen durchsicht
Krystallen mit glasglänzenden Flächen zu erhalten. Die Krystal
stalt konnte leider wegen unvollständiger Ausbildung der Fläch
nicht bestimmt werden. Die aus der Mutterlauge entfern
Krystalle wurden einmal in sehr kurzer Zeit von den Ecken
durch die ganze Masse trüb und undurchsichtig, sonst blieb
sie unter scheinbar ganz gleichen Umständen mehrere Tage vol
kommen glänzend und durchsichtig.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,7525 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit-
telst chromsauren Bleioxydes 0,6493 Grm. Kohlensäure, 0,157
Grm. Wasser und 0,3475 Grm. metallisches Quecksilber.

2. 0,9218 Grm. Substanz lieferten auf dieselbe Weise ver
brannt 0,7944 Grm. Kohlensäure, 0,1960 Grm. Wasser un
0,4247 Grm. Quecksilber.

3. 2,0058 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleiox
geglüht 0,9249 Grm. metallisches Quecksilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Gefunden:			Berechnet:		
Kohlenstoff	23,54	23,50	—	23,63	C_{34}	204
Wasserstoff	2,33	2,36	—	2,32	H_{20}	20
Quecksilber	46,18	46,07	46,11	46,32	Hg_4	400
Chlor	—	—	—	20,55	Cl_5	177,5
Stickstoff	—	—	—	1,62	N	14
Sauerstoff	—	—	—	5,56	O_6	48
				100,00		863,5

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen, wie man sieht, m
den berechneten sehr gut überein; es ergiebt sich aus denselbe
für die Verbindung die Formel:

$$C_{44}H_{19}NO_6 + HCl + 4HgCl$$

1 Aeq. salzsaures Morphin + 4 Aeq. Quecksilberchlorid.

Für das Morphin ist bei dieser Berechnung dieselbe Formel zu Grunde gelegt, welche Laurent aus seinen Versuchen ableitete.

V. Vorläufige Mittheilung über ein neues Alkaloid.

Zum Schlusse der vorhergehenden Arbeit sollte noch die Quecksilberverbindung des Narkotins dargestellt werden. Die betreffenden Versuche gelangen aber nicht, weil in dem käuflichen Narkotin, welches hierzu verwendet wurde, nur sehr wenig Narkotin enthalten war. Das gekaufte Material bestand vielmehr seiner grössten Masse nach aus einem neuen Alkaloide, welches schon durch einmaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande daraus gewonnen werden konnte. Die Elementaranalyse des reinen Alkaloides und der Quecksilberverbindung führte mit völliger Uebereinstimmung zu der Formel:

$$C_{66}H_{36}NO_{23}.$$

Ich schlage für dieses neue Alkaloid den Namen *Opianin* vor, indem ich mir zugleich vorbehalte, die ausführliche Beschreibung der Eigenschaften und Verbindungen desselben demnächst nachfolgen zu lassen.

LXIV.
Weitere Mittheilungen über das Narkotin.

Von

Theodor Wertheim.

(Aus den Sitzungsberichten der Kais. östr. Academie d. W.)

In einer vorläufigen Notiz, die ich zu Anfang des vorigen Jahres veröffentlichte, wurde die Existenz einer neuen flüchtigen Basis angekündigt, die durch Zersetzung des Narkotins mittelst fixer Alkalien bei einer Temperatur von 220—250° C. erhalten wird. Es war nicht schwer, diese neue Basis nach allen ihren Eigenschaften und nach ihrer Zusammensetzung als ein Glied der Wurtz'schen Reihe zu erkennen, und aus diesem Gesichtspunkte schlug ich damals für dieselbe den Namen Oenylamin vor. Allein der Name Propylamin, welcher ihr seither von meh-

reren anderen Chemikern und insbesondere von dem gleich-tigen Entdecker Herrn Anderson aus demselben Gesichtsp... beigelegt wurde, ist offenbar passender gewählt und ich w... ihn deshalb weiterhin ausschliessend anwenden.

Die Thatsache, welche ich in der oben erwähnten Notiz ... Oeffentlichkeit übergab, blieb übrigens nicht lange verein... Durch die entsprechende Zersetzung des Morphins wurde ... thylamin erhalten und dieselbe flüchtige Basis der Wurtz'sch... Reihe war kurze Zeit früher durch einen ganz verschied... Zersetzungsprocess auch aus dem Caffeïn dargestellt wor... Man durfte somit bereits die Vermuthung hegen, dass die Wurt... schen Basen bei der Constituirung mehrerer der natürlich v... kommenden nichtflüchtigen Alkaloide eine bedeutende R... spielen dürften, und diese Vermuthung hat sich im Verlauf meiner Arbeit über das Narcotin für dieses Alkaloid wenigst... völlig bewährt.

Es geht aus meinen bisherigen Versuchen unzweifelhaft her-vor, dass neben dem Blyth'schen Narkotin im Opium noch zwei andere mit demselben homologe Basen vorkommen. Die Zusammensetzung der Einen entspricht der Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$, die Zusammensetzung der Anderen wird durch den Ausdruck $C_{48}H_{27}NO_{14}$ dargestellt. Diese beiden Basen unterscheiden sich also hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von dem Narkotin des Herrn Blyth gerade ebenso, wie sich das Methylamin und Propylamin vom Aethylamin unterscheiden.

$$C_{44}H_{23}NO_{14} = C_{46}H_{25}NO_{14} - C_2H_2$$
$$C_{48}H_{27}NO_{14} = C_{46}H_{25}NO_{14} + C_2H_2.$$

Was ferner ihre Eigenschaften und ihren chemischen Charakter betrifft, so ist für die grosse Aehnlichkeit derselben die Thatsache bezeichnend, dass sie auf eben dem Wege aus dem Opium gewonnen werden, auf welchem man das Narkotin des Herrn Blyth erhält. Was endlich ihre Zersetzungen anbelangt, so giebt die Eine derselben, die durch den Ausdruck $C_{44}H_{23}NO_{14}$ bezeichnet wird, bei der Temperatur von 200° C. mit Kalihydrat behandelt Methylamin; die Andere, deren Zusammensetzung der Formel $C_{48}H_{27}NO_{14}$ entspricht, giebt bei derselben Behandlung in etwas höherer Temperatur Propylamin. Als ich meine Versuche über das Narkotin begann, hatte ich es, wie ich nunmehr weiss, mit der Basis $C_{48}H_{27}NO_{14}$ zu thun und der

ait der vorläufigen Notiz, auf die ich mich zu Anfang dieser
len bezog, ist folglich dahin zu berichtigen, dass nicht das
kotin des Herrn Blyth, sondern diese mit demselben ho-
loge Basis bei der Zersetzung, die dort besprochen wird,
pylamin giebt. Allein ich konnte damals unmöglich an der
ıtheit des angewendeten Materials zweifeln, da ich es aus der
sten Quelle bezogen hatte und auch alle äusseren Kriterien
züglicher Reinheit vorhanden zu sein schienen. Gegenwärtig
te ich mich für überzeugt, dass das Blyth'sche Narkotin bei
: Zersetzung durch Kalihydrat Aethylamin geben wird. Ich
rde diesen Versuch anstellen, sobald mir eine grössere Quan-
it dieses Alkaloides in hinlänglich reinem Zustande zu Gebote
hen wird.

In Anbetracht der Thatsachen, welche ich hier mitgetheilt
be, erlaube ich mir für die Basis: $C_{48}H_{27}NO_{14}$ den Namen
opyl-Narkotin vorzuschlagen und ebenso für die Basis: $C_{44}H_{23}$
O_{14} den Namen: Methyl-Narkotin. Das Blyth'sche Narkotin
$_{46}H_{25}NO_{14}$ würde dann folgerichtig den Namen: Aethyl-Narkotin
rhalten. Der einfache Name Narkotin aber würde jener Basis
kommen, welche dem Ammoniak in der Wurtz'schen Reihe
ntspräche und durch die Formel: $C_{42}H_{21}NO_{14}$ bezeichnet würde.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein giebt
las Methyl-Narkotin neben einer reichlichen Menge von Opian-
äure eine eben so grosse Quantität einer Basis, welche durch
lie Formel: $C_{24}H_{13}NO_6$ repräsentirt wird. Mit Quecksilber-
m Ueberschusse gefällt giebt diese Basis ein Quecksilbersalz,
lessen Zusammensetzung der Formel: $C_{24}H_{13}NO_6 + ClH + 2HgCl$
ntspricht. Sowohl die Basis selbst als das Quecksilbersalz sind
em Cotarnin und Cotarnin-Quecksilberchlorid des Herrn Prof.
Vöhler ausnehmend ähnlich. Allein die analytischen Resul-
ite, zu welchen ich gelangte, weichen, wie man sieht, von der
nnäherungsformel, welche Herr Professor Wöhler für das
otarnin aufstellte, sehr bedeutend ab und fast eben so sehr
ifferiren sie von den Zahlen, welche Herr Blyth für diese
asis erhalten hat. Ich vermuthe lebhaft, dass diese Differenzen
leichfalls ihren Grund in den Thatsachen haben mögen, die ich
ben mittheilte und glaube, dass einer jeden der drei homologen
asen, die ich anführte, auch ein eigenes Cotarnin entspricht.
Venn meine weiteren Versuche diese Vermuthung bestätigen

werden, so wird die Nomenklatur, welche ich für die ursprünglichen Alkaloide vorschlug, auch hier ihre Anwendung finden und die Basis: $C_{24}H_{13}NO_6$ wird dann den Namen: Methyl-Cotarnin erhalten, dem Propyl-Narkotin wird ein Propyl-Cotarnin $= C_{28}H_{17}NO_6$ und dem Aethyl-Narkotin endlich ein Aethyl-Cotarnin $= C_{26}H_{15}NO_6$ entsprechen.

Für diese vorläufige Annahme glaube ich übrigens eine bedeutende Stütze in einer anderweitigen Betrachtung zu finden, die sich, wie mir scheint, an die Existenz des von Herrn Hinterberger entdeckten Opianins knüpfen lässt. Lässt man nämlich die Ansicht zu, nach welcher das Narkotin als die neutrale Verbindung des Cotarnins mit einer electronegativen Gruppe und das Narkogenin als die entsprechende zweifach basische Verbindung betrachtet werden kann, so kann man das Opianin sofort als die entsprechende zweifachsaure Verbindung ansprechen. Die Formel des Opianins ist: $C_{66}H_{36}NO_{23}$; für das Narkogenin gab Blyth den Ausdruck: $C_{36}H_{19}NO_{10}$; allein die Resultate der Analysen des Herrn Blyth stimmen besser mit der Formel: $C_{36}H_{20}NO_{10}$ und verdoppelt man im Einklange mit der eben berührten Ansicht das Aequivalent des Narkogenins, so ergiebt sich für dasselbe der Ausdruck: $C_{72}H_{40}N_2O_{20}$. Nimmt man nun für das Aethyl-Cotarnin den Ausdruck: $C_{26}H_{15}NO_6$ an, den ich weiter oben aus der Analyse des Methyl-Cotarnins ableitete, so ist sogleich die Möglichkeit einer völlig ungezwungenen Combination gegeben, die ich durch das nachstehende Schema veranschaulichen will.

Opianin $= C_{66}H_{36}NO_{23} = C_{20}H_{11}O_9 + C_{20}H_{10}O_8 + (C_{26}H_{15}NO_6)$

Aethyl-Narkotin $= C_{46}H_{25}NO_{14} = C_{20}H_{10}O_8 + (C_{26}H_{15}NO_6)$

Narkogenin $= C_{72}H_{40}N_2O_{20} = C_{20}H_{10}O_8 + 2(C_{26}H_{15}NO_6)$.

Diess sind in Kürze die Thatsachen, die sich aus meinen bisherigen Versuchen über das Narkotin ergeben haben; ich werde diese Arbeit ungesäumt in der angebenen Richtung vervollständigen und demnächst die Details der Untersuchung veröffentlichen.

Vorläufige Mittheilung über ein neues Vorkommen des Propylamins von demselben.

Unterwirft man die Salzlacke von Häringen unter Zusatz einer mässigen Quantität Aetzkalilauge der Destillation, so erhält man ein stark ammoniakalisches Destillat, das neben gewöhnlichem Ammoniak eine sehr bedeutende Menge von Propylamin enthält. Die Ausbeute, die man auf diesem Wege gewinnt, ist so gross, dass man sich künftig das Propylamin mit grösster Leichtigkeit lothweise verschaffen können wird. Ich behalte mir vor, gemeinschaftlich mit Herrn Baron Reinhold v. Reichenbach, der mich bereits bisher bei dieser Arbeit lebhaft unterstützte, ein ausführliches Studium der Eigenschaften dieser Basis vorzunehmen. Schliesslich bemerke ich, dass ich die vorstehenden Resultate einem grossen Theile nach in dem Laboratorium meines geehrten Freundes des Herrn Professors Gottlieb in Grätz gewonnen habe. Gegenwärtig aber setze ich diese Arbeiten in dem chemischen Laboratorium der geologischen Reichsanstalt fort, in welchem ich durch die gütige Bereitwilligkeit des Herrn Sectionsrathes W. Haidinger und des Herrn Bergrathes v. Hauer die freundlichste Aufnahme gefunden habe.

LXV.

Ueber die Aequivalentbestimmung des Phosphors.

Von

Prof. *Schrötter.*

(Sitzungsberichte der Kais. östr. Academie d. W.)

Ich habe bereits in der Sitzung vom 28. November 1850 der Classe angezeigt, dass ich mit der Aequivalentbestimmung des Phosphors und einiger anderer Grundstoffe derselben Gruppe beschäftigt bin; auch habe ich im Allgemeinen den Weg beschrieben, auf welchem ich genaue Zahlenwerthe zu erlangen hoffte. Ich bin nun in der Lage, die in Bezug auf den Phosphor erhaltenen Resultate der Classe vorzulegen. Zehn Verbrennungen von *amorphem Phosphor* in vollkommen trockenem Sauerstoff-

gase gaben die in der zweiten Spalte der folgenden Tafel enthaltenen Mengen von Phosphorsäure, welche sich auf 1 Gewichtstheil verbrauchten Phosphors beziehen. Die dritte Spalte enthält das aus jeder einzelnen Bestimmung abgeleitete Aequivalent des Phosphors.

1	2,28909	31,0290
2	2,28783	31,0600
3	2,29300	30,9358
4	2,28831	31,0484
5	2,29040	30,9981
6	2,28788	31,0588
7	2,28848	31,0443
8	2,28856	31,0424
9	2,28959	31,0183
10	2,28872	31,0386

Das Mittel aus allen Versuchen giebt für 1 Gewichtstheil Phosphor 2,289186 Phosphorsäure, und diesem entspricht das Aequivalent 31,0274.

Der zu den Versuchen genommene amorphe Phosphor war vollkommen rein und wurde nicht als Pulver, sondern in Stücken angewendet, die in einigen Fällen vorher in Kohlensäure, in andern durch Wasserstoffgas durch längere Zeit bei einer Temperatur von 150° erhalten wurden. Da sich ferner die Verbrennungsröhre zwischen zwei Systemen von Trocknungsröhren eingeschaltet befand, von denen das eine mit zwei Gasometern, das andere hingegen mit der Atmosphäre in Verbindung stand, so konnte die Verbrennung so geleitet werden, dass nicht der kleinste Verlust dabei Statt fand. Auch zeigte eine statt der Verbrennungsröhre eingeschaltete, mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Röhre keine Gewichtszunahme, wenn während längerer Zeit atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet wurde. Für vollkommene Verdrängung des Sauerstoffgases nach der Verbrennung war durch Anbringung des zweiten bloss mit atmosphärischer Luft gefüllten Gasometers gesorgt, und eine Reduction der Gewichte auf den leeren Raum war nicht nöthig, da alle Zahlen der Tabelle Differenzen sind und somit nur dann ein, jedoch sehr geringer Einfluss auf die Gewichte Statt finden konnte, wenn sich Temperatur und Barometerstand während des Versuches

ändert hätten. Die gebildete Phosphorsäure wurde, um jede rückgebliebene Spur einer niedrigen Oxydationsstufe zu verennen, nochmals in der Sauerstoffgas-Atmosphäre sublimirt.

Die grosse Uebereinstimmung, welche zwischen den erhalnen Zahlen herrscht, ist übrigens der beste Beweis, dass alle hlerquellen auf ein Minimum herabgebracht wurden. Zieht an aber noch in Erwägung, dass, wie eine einfache Betrachng zeigt, ein Fehler von 1 Milligramm im Nenner des Bruches, rch welchen das Aequivalent gegeben ist, einen Fehler des equivalentes von 0,0187, u. z. im entgegengesetzten Sinne beingt, so ergiebt sich, dass das Aequivalent des Phosphors = 1 ist. In der That vereinigen sich alle Fehlerquellen dahin, ass die verbrannte Sauerstoffmenge, welche eben im Nenner les oben erwähnten Bruches steht, immer um etwas zu klein, las Aequivalent selbst also etwas zu gross ausfällt. Der einzige Umstand, dass bei allen Versuchen eine allerdings nur sehr geringe Menge Phosphor in das von der Phosphorsäure angegriffene Glas gewissermaassen eingeschmolzen war und so der Verbrennung entging, reicht hin, den geringen Ueberschuss, den die Versuche geben, zu erklären.

Man sieht hieraus, dass die von Berzelius für das Aequivalent des Phosphors angegebene Zahl 31,60 sich weniger von der Wahrheit entfernt, als die später von Pelouze aufgestellte, nämlich 32.

Die weiteren Details finden sich in der Abhandlung, welche m 2. Hefte des 3. Bandes der Denkschriften der k. Academie rscheinen wird.

LXVI.

Ueber die flüchtigen Säuren des fetten Oeles des Spindelbaums (Evonymus europaeus).

Von

Prof. *Eduard Schweizer.*

Die reifen Samen des Spindelbaums enthalten in beträchtcher Menge ein fettes Oel, das hin und wieder von den Landuten durch Auspressen dargestellt, und als Mittel gegen Unge-

ziefer in den Haaren von Menschen und Thieren und bisweilen auch gegen alte Schäden und Wunden gebraucht wird.

Dieses Oel, dessen Eigenschaften den Gehalt an eigenthümlichen Stoffen vermuthen liessen, wurde im Jahr 1833 von Riederer einer chemischen Untersuchung unterworfen. (Buchner's Repert. Bd. 44, und Berzelius Lehrb. der Chemie Bd. 7, pag. 549.) Riederer fand darin einen harzigen Bitterstoff, dem er den Namen *Evonymin* gab, und eine flüchtige fette Säure, die er aber nicht näher untersuchte. Er erhielt dieselbe durch Verseifung des Oeles und Destillation der Seife mit Phosphorsäure in wässriger Lösung, von der er bloss angiebt, „dass sie sauer reagire und im Uebrigen der flüchtigen Oelsäure von Croton Tiglium ähnlich sei." Nachdem ich durch Wiederholung des Versuches im Kleinen diese Angabe bestätigt gefunden, stellte ich mir die Aufgabe, die Natur dieser Säure bestimmter zu ermitteln, da die flüchtigen Fettsäuren Glieder einer höchst interessanten chemischen Reihe sind.

Das fette Oel des Spindelbaumes ist sowohl in den Samen als in den pomeranzengelben Samenhüllen enthalten. Nach einer Beobachtung Nägeli's befindet sich der Farbstoff in den letztern nicht im aufgelösten Zustande, sondern ist als eine körnige Masse an den Wandungen der Zellen abgelagert. Erst beim Auspressen löst sich der Farbstoff in dem Oele auf und ertheilt demselben eine gelbe Farbe. — Was die Eigenschaften des Oeles betrifft, so sind dieselben im Allgemeinen folgende: Es besitzt eine dickliche Consistenz, in dünnen Schichten eine hellgelbe Farbe, einen widerlichen Geruch wie Repsöl und einen bittern, hintennach kratzenden Geschmack. Es erstarrt erst bei — 12 bis 15°. Mit dem festen Fette scheidet sich dabei auch der grösste Theil des Farbstoffes aus, der, wenn das Oel wieder aufthaut, nicht vollständig wieder verschwindet, sondern in schön rothen Körnern an den Wandungen des Glases zurückbleibt. Schüttelt man das Oel mit warmem Wasser, so erhält das letztere einen bittern Geschmak ohne eine Färbung anzunehmen. Die Angabe von Riederer, dass das mit dem Oele geschüttelte Wasser Lakmus röthe, habe ich nicht bestätigt gefunden. In Weingeist ist es schwer löslich, hingegen löst es sich sehr leicht in Aether auf. Eine Lösung des Oeles in einem Gemenge von Alkohol und Aether gab mir mit einer alko-

...hen Lösung von essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, ...hrend Riederer einen pflasterartigen Niederschlag von „Spin... baumölsaurem Bleioxyd" erhalten haben will.

Durch Verseifen des Oeles mit Kali erhält man eine schöne ...e Seife. Aus der durch Zersetzung derselben vermittelst ...säure ausgeschiedenen Oelsäure scheidet sich nach einiger ...it Margarinsäure in farblosen Warzen aus; der noch flüssige ...il ist braungelb gefärbt. — Das Oel, dessen ich mich zu ...inen Versuchen bediente, war wenige Tage vorher gepresst ...rden; die Quantität desselben betrug ca. $1^1/_2$ Maass.

Da die flüchtigen Fettsäuren mit den Alkalien keine seifen...ige Verbindungen geben, sondern mit denselben leicht lös...he Salze bilden, so vermuthete ich, die flüchtige Säure sei ...ch der Verseifung des Oeles in der Unterlauge enthalten und ...hlug daher zu ihrer Darstellung folgenden Weg ein: Die braun gefärbte Unterlauge wurde von der Seife getrennt, durch Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade so weit als möglich eingedampft. Die rückständige Masse wurde hierauf mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure einer Destillation im Sandbade unterworfen. Die Destillation war sehr schwer auszuführen, da das in Menge sich ausscheidende schwefelsaure Kali heftiges Aufstossen verursachte, das durch Anwendung der in solchen Fällen gebräuchlichen Mittel nicht verhindert werden konnte. Gegen Ende der Destillation zeigten sich im Halse der Retorte einige Krystalle. Das Destillat reagirte stark sauer, zeigte einen sauren, scharfen Geschmack und den Geruch der Essigsäure. Beim Schütteln mit Aether ging die Säure grösstentheils in den letztern über und konnte dann durch Abdestilliren der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade leicht im concentrirten Zustande erhalten werden.

Bei einer anderen Bereitung wurde die nach dem Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Unterlauge erhaltene Masse mehrmals mit Weingeist extrahirt und aus dem Rückstand, der nach dem Verdunsten der vereinigten weingeistigen Auszüge blieb, die flüchtige Säure durch Destillation mit Schwefelsäure ausgeschieden. Indem auf diese Weise zuerst die grosse Menge des schwefelsauren Kalis entfernt worden, konnte die Destillation mit Schwefelsäure leichter ohne Stossen vollständig zu Ende geführt werden.

Nachher vereinfachte ich das Verfahren noch mehr auf die Weise, dass ich die abgedampfte neutralisirte Unterlauge mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzte und das Ganze alsdann wiederholt mit Aether schüttelte. Der Aether nahm fast bloss die flüchtige organische Säure in sich auf, während die übrigen Stoffe mit der Schwefelsäure in der wässrigen Lösung zurück blieben.

In der von der Unterlauge durch Pressen getrennten Seife war nur noch eine kleine Menge der flüchtigen Säure enthalten, wie ich mich durch Destillation der Seife mit Schwefelsäure überzeugte.

Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung, die bei der Darstellung der Säure jedesmal erhalten wurde, blieb die letztere als eine ölige Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack zurück. Wurde dieselbe mit wenig Wasser in Berührung gebracht, so erstarrte sie unter Wärmeentwickelung fast grösstentheils zu einer krystallinischen, etwas bräunlich gefärbten Masse.

Um die auf diese Weise ausgeschiedene feste Substanz im reinen Zustande zu erhalten, wurde sie von dem noch flüssigen Theile abgepresst, wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt, dann getrocknet und zuletzt der Sublimation unterworfen.

Die so gereinigte Substanz besitzt nun folgende Eigenschaften:

Sie bildet nach der Sublimation lange, sehr dünne krystallinische Blättchen und Nadeln von starkem Glanze. Sie ist vollkommen farblos und geruchlos, besitzt hingegen einen erwärmenden, hintennach scharf säuerlichen Geschmack. Sie schmilzt leicht, ihre Dämpfe reizen zum Husten, sie brennt mit leuchtender russiger Flamme. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kochendem Wasser löst sie sich hingegen in grosser Menge auf; die gesättigte heisse Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Ebenso löst sie sich sehr leicht in den Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure versetzt, so entsteht ein milchiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in einen krystallinischen verwandelt. Die gesättigte ammoniakalische Lösung der Substanz giebt mit salpetersaurem Sil-

oxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich in em Ueberschuss von Ammoniak leicht löst, und mit Eisenorid einen röthlich gelben Niederschlag.

Hiernach wäre die Substanz nichts anders als *Benzoesre,* was durch die Analyse des Silbersalzes vollkommen betigt wurde.

0,382 Gr. des Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen einem Porcellantiegel 0,181 Gr. reines Silber = 0,194 Gr. beroxyd (das Aeq. des Silbers zu 108,1 angenommen).

Hiernach besteht das Salz in 100 Theilen aus: 50,78 Silroxyd und 49,22 Säure. Das benzoesaure Silberoxyd entlt nach der Formel $AgO, C_{14}H_5O_3$ in 100 Theilen: 50,67 beroxyd und 49,33 Benzoesäure.

Die von der Benzoesäure abgepresste Flüssigkeit enthielt ch Benzoesäure, hauptsächlich aber eine flüchtigere stark chende Säure. In der Kälte schied sich ein grosser Theil r noch aufgelösten Benzoesäure aus. Um die letzten Theile r Benzoesäure aus der Flüssigkeit zu entfernen, wurde dielbe mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann durch Abdampfen ncentrirt, hierauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und die bei abgeschiedene Benzoesäure durch Filtration getrennt. Das are Filtrat wurde abermals mit Natron gesättigt, zur Trockniss gedampft, der Rückstand mit concentrirter Phosphorsäure der stillation unterworfen und so die zweite Säure in concentrirn Zustande rein erhalten.

Dieselbe besass vollkommen die Eigenschaften einer conntrirten *Essigsäure.* Sie zeigte denselben Geruch und Gehmack, dasselbe Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd und ecksilberoxydul und zu neutralen Eisenoxydsalzen. Ferner twickelte das Natronsalz, mit arseniger Säure in einer Röhre hitzt, den eigenthümlichen Geruch des Alkarsins.

Die Identität dieser Säure mit der Essigsäure wurde auch rch die Analyse des Silbersalzes vollständig bewiesen.

0,350 Gr. des Silbersalzes lieferten 0,225 Gr. Silber = 242 Gr. Silberoxyd. Das Salz besteht mithin in 100 Theilen s: 69,14 Silberoxyd und 30,86 Säure.

Das essigsaure Silberoxyd enthält nach der Formel AgO, H_3O_3 in 100 Theilen: 69,48 Silberoxyd und 30,52 Essigure.

Nach dieser Untersuchung ist also in dem Spindelbaum keine eigenthümliche flüchtige Fettsäure enthalten, sondern Riederer als solche bezeichnete, ist ein Gemenge von Benzoesäure und *Essigsäure*. Der scharfe Geschmack des Gemenges rührt von der Benzoesäure, der Geruch von der Essigsäure her. Die bei der Darstellung aus der ätherischen Lösung erhaltene ölartige Flüssigkeit ist als eine concentrirte Lösung von Benzoesäure in Essigsäure zu betrachten. Wird dieselbe mit Wasser in Berührung gebracht, so verbindet sich die Essigsäure mit dem letztern, und die Benzoesäure scheidet sich, da sie in der wässrigen Säure viel schwerer löslich ist, grösstentheils ab.

Es frägt sich nun, auf welche Weise kommen die beiden Säuren in dem Spindelbaumöl vor? — Riederer scheint anzunehmen, es sei die „scharfe Spindelbaumölsäure" zum Theil wenigstens mit dem Evonymin, dem in dem Oele enthaltenen Bitterstoffe, verbunden. Was zuerst diesen Bitterstoff betrifft, so stellte Riederer denselben nicht im reinen Zustande dar, sondern sein Evonymin war, wie auch schon Grundner*) bemerkte, ein Gemenge des Bitterstoffs mit dem harzartigen Farbstoff. Wird, wie schon bemerkt, das Oel mit warmem Wasser geschüttelt, so nimmt dieses einen bittern Geschmack an, ohne sich dabei im Geringsten gelb zu färben. Ich behandelte eine bedeutende Menge des Oeles mit kochendem Wasser und dampfte das letztere, nachdem es sich vollständig geklärt hatte, auf dem Wasserbade zur Trockniss ein. Ich erhielt auf diese Weise ein wenig Bitterstoff als eine kaum gefärbte extractähnliche Masse. Als ich dieselbe nun mit Schwefelsäure einer Destillation unterwarf, erhielt ich keine Spur weder von Essigsäure noch von Benzoesäure, woraus hervorgeht, dass diese Säuren in dem Oele nicht an den Bitterstoff gebunden sein können. Sie können daher nur entweder im freien Zustande oder in Verbindung mit der Fettbasis, dem Glycyloxyd, in dem Oele enthalten sein.

Wie ich mich wiederholt überzeugte, zeigt Wasser, welches längere Zeit mit dem frischgepressten Oele geschüttelt worden, keine Spur von einer sauren Reaction. Ebensowenig reagirt

*) Buchner's Repert. Bd. 47, pag. 315.

ser, welches mit dem Oele einer Destillation unterworfen den ist, sauer. Hingegen zeigt die alkoholische Auflösung tlich saure Reaction auf Lakmuspapier.

Da Wasser weder durch Schütteln noch durch Destillation dem Oele eine saure Reaction annimmt, so kann die *Essäure* nicht frei vorkommen. Sie muss daher an Glycyloxyd unden als eigentliches Fett, als *Acetin,* vorhanden sein. nn auch eine solche Verbindung bis jetzt nicht beobachtet rden ist, so hat ihre Existenz nichts Auffallendes, da ja die igsäure ein Glied der Reihe der Fettsäuren ausmacht, und Buttersäure und Baldriansäure z. B., deren Fette bekannt d, sehr nahe steht.

Die saure Reaction der alkoholischen Lösung des Oeles hingen macht es wahrscheinlich, dass die Benzoesäure frei, in m Oele bloss aufgelöst, vorkommt. Dass in diesem Falle das t dem Oele geschüttelte Wasser keine saure Reaction annmt, lässt sich aus der bedeutenden Löslichkeit der Benzoeare in fetten Oelen erklären. Dieses Vorkommen der Benzoeare scheint nicht zufällig zu sein, wenn man die gleichzeitige ldung von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure d Benzoesäure bei der Einwirkung von oxydirenden Stoffen f die Porteinkörper damit zusammen hält.

Versuche, um aus andern fetten Oelen, wie z. B. aus dem psöl und Ricinusöl nach der angegebenen Methode flüchtige ttsäuren und Benzoesäure abzuscheiden, gaben mir bis jetzt negatives Resultat. Ich erhielt höchstens Spuren von Essäure, welche, beiläufig bemerkt, auch in dem Schweinehmalz von Chevreul in sehr geringer Menge nachgewiesen rden ist.

LXVII.

eber das Menschenfett und über die Trennung der fetten Säuren von einander.

Von

Heintz.

A. d. Ber. d. Berl. Academie.

Bei dem Versuche, aus Menschenfett, welches nach ıevreul nur aus Margarin und Olein bestehen soll, Marga-

rinsäure darzustellen, fand Hr. Heintz, dass die daraus erhaltenen fetten Säuren, so oft sie auch aus der alkoholischen Lösung umkrystallisirt werden mögen, nicht zu einer Säure führen, welche bei 60° C. schmilzt. Ihr Schmelzpunkt steigt nicht über 36° C. Diese so erhaltene Säure ist aber nicht eine reine Säure, sondern ein Gemenge verschiedener.

Dass die gewöhnliche Methode des Umkrystallisirens aus der alkoholischen Lösung nicht genügt, um diese Säuren, oder auch nur eine derselben, rein zu erhalten, liegt schon in dem vorigen. Hr. Heintz hat sich daher bemüht, eine andere Methode zu ersinnen, um diese Scheidung zu erreichen. Allein die Eigenschaften dieser Säuren wie ihrer Verbindungen sind so nahe gleich, dass es ein vergebliches Bemühen war, auf die bisher gebräuchlichen Principien eine Scheidung für diese fetten Säuren zu basiren.

Es gelang jedoch Hrn. Heintz, mit Benutzung eines bekannten, aber wenig angewendeten Princips, die Natur dieser Mischung zu ermitteln. Dieses Princip ist einfach folgendes: Wenn ein Gemenge von Substanzen mit einer zu seiner Sättigung unzureichenden Menge einer Substanz, zu der jene alle Verwandtschaft haben, versetzt wird, so werden diejenigen derselben, deren Verwandtschaft am grössesten ist, sich damit verbinden. Es ist klar, dass dieses Princip namentlich bei der Scheidung derjenigen Stoffe Anwendung finden muss, welche nahezu gleiche Eigenschaften haben, nicht bloss im freien Zustande, sondern auch in ihren Verbindungen. So ähnlich auch diese unter sich sein mögen, so wird doch fast immer sich noch eine Verbindung erzeugen lassen, welche von der unverbundenen Substanz so verschiedene Eigenschaften besitzt, dass der Theil der Substanz, welcher eine Verbindung eingegangen ist von dem geschieden werden kann, welcher im freien Zustande geblieben ist.

Dieses Princip ist bisher nur von Liebig zur Scheidung der flüchtigen Säuren benutzt worden, jedoch ohne dass er Werth darauf gelegt hätte, dass diese Scheidung mit durch den verschiedenen Grad der Verwandtschaft der Säuren zu der Basis möglich gemacht werde, und namentlich ohne auf die so äusserst allgemeine Anwendbarkeit jenes Princips aufmerksam zu machen.

Die Methode, welche Hr. Heintz zur Scheidung der festen en Säuren vorschlägt, ist folgende:

Die fetten Säuren werden in so viel kochendem Alkohol öst, dass beim Erkalten keine Abscheidung derselben statt- den würde, und sogleich zu der kochenden Lösung der dritte eil des Gewichts des Säuregemisches an krystallisirtem es- sauren Bleioxyde, das vorher in Alkohol gelöst ist, in klei- n Portionen hinzugefügt. Sollte schon in der kochenden sung ein Niederschlag entstehen, so setzt man etwas Essig- ure hinzu, bis die Lösung wieder klar geworden ist. Dann st man erkalten, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab und esst ihn aus. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssig- it fällt man durch einen geringen Ueberschuss einer alkoho- chen Bleizuckerlösung, filtrirt auch diesen Niederschlag ab und esst ihn aus.

Die so gewonnenen Bleisalze zersetzt man entweder durch ochen mit einer sehr verdünnten Salzsäure, oder, da diese Zer- tzung wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleis nur sehr ngsam von Statten geht, mit heissem Alkohol, dem etwas Salz- ure zugesetzt ist. Wegen der Möglichkeit der Bildung von etherarten der fetten Säuren muss jedoch die alkoholische Lö- ung mit kaustischem Kali gekocht werden und die erhaltene aliseife erst dann durch Salzsäure zersetzt werden, wenn der lkohol durch Verdunsten verjagt worden ist.

Jede der so erhaltenen Portionen wird nochmals auf die- elbe Weise in je zwei, und jede von diesen vieren wieder in zwei Portionen getheilt, und wenn die zuletzt geschiedenen zwei Portionen einen sehr verschiedenen Schmelzpunkt ha- en, so kann man die Methode nochmals auf sie anwenden. ie so erhaltenen Säureportionen müssen dann endlich durch mkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung gereinigt und das mkrystallisiren wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt sich icht mehr verändert.

Die oben beschriebene Methode der Scheidung dient nun ieder dazu, zu erkennen, ob die erhaltenen Säuren wirklich ein sind oder nicht. Nach derselben scheidet man sie nämlich ieder in zwei Portionen, und diese müssen auch in ihrem chmelzpunkte keine Verschiedenheiten zeigen, wenn man sie ls chemisch rein will betrachten dürfen.

Durch diese Methode ist es Hrn. Heintz nachzu lungen, dass das vermeintliche reine Stearin, welches hält, wenn man Hammeltalg aus der Lösung in Aeth umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt dadurch nicht ändert wird, keine reine Substanz ist. Die daraus d seifung dargestellte Säure schmilzt nämlich bei 64° u wenn sie der eben beschriebenen Scheidungsmethode u fen wird, in zwei Säureportionen geschieden werden, w eine bei 56° C., die andere bei 67° C. schmilzt.

Ebenso verhält es sich mit dem vermeintlichen rei tin, welches auf ähnliche Weise aus dem Walrath g wird, und das bei 49° — 49°,5 C. schmelzen soll. Sch Umstand, dass es Hrn. Heintz gelungen ist, durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben ein Cetin darzu dessen Schmelzpunkt bei 53°,5 C. liegt, beweist, dass Körper noch nicht rein sein kann. Die aus dem bei schmelzenden Cetin durch Verseifung mit einer alkoho Kalilösung dargestellte fette Säure, die natürlich von dem g zeitig gebildeten Aethal getrennt worden ist, kann durch saures Bleioxyd in zwei Säureportionen zerlegt werden, w die eine bei dem angestellten Versuche bei 54° C., die a bei 45°,5 C. schmolz.

Endlich beweisen die Resultate, welche Hr. Heintz der Untersuchung des Menschenfetts erhalten hat, die Anw barkeit dieser neuen Scheidungsmethode aufs schlagendste.

Bei Anwendung der oben beschriebenen Methode hat n lich Hr. Heintz vermocht, aus den festen fetten Säuren d Menschenfetts, welche er durch wiederholtes Auspressen des r hen Säuregemisches für sich und nachdem es in wenig Alkoh heiss gelöst und wieder der Kälte ausgesetzt worden war, d gestellt hatte, vier verschiedene Säuren abzuscheiden.

Die erste derselben, welche am leichtesten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten. Aus mehr als zwei Pfund Menschenfett wurden nur etwa 0,2 Grm. im anscheinend reinen Zustande erhalten. Von ihrer Reinheit konnte man sich nicht überzeugen, weil eben nur so wenig davon gewonnen worden war. Sie schied sich jedoch aus der alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen ab, die sich gewöhnlich kugelig gruppirten, und wenn sie, nachdem

[illegible]olzen war, erstarrte, nahm sie ein krystallinisch [illegible] Ansehen an. Sie schmolz bei 69° C., und bei der [illegible] ergaben sich Zahlen, die mit der Formel C_{36} H_{36} O_4 [illegible] übereinstimmten. Hr. Heintz hofft diese Säure in [illegible]mel- und Rindertalg in grösserer Menge aufzufinden [illegible] ihre Natur besser auszumitteln.

[illegible]e zweite Säure, welche nächst der eben erwähnten am [illegible]ten mit Bleioxyd verbunden niederfällt, ist, wie es scheint, [illegible] jetzt noch nicht bekannte Säure. Hr. Heintz nennt [illegible]*thropinsäure* und das ihr entsprechende glycerinhaltige [illegible]*thropin*.

[illegible]ch von dieser Säure erhielt Hr. Heintz aus der ange[illegible] Menge Fett nur etwa 1 Gramme im reinen Zustande. [illegible] ist sie im Verhältniss zu den anderen festen Fettsäu[illegible] nicht geringer Menge im Menschenfett enthalten. Sie [illegible]lisirt in schönen breiten Blättern, die oft Perlmutterglanz [illegible]en. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 56° C. oder bei 56°,2 C. [illegible] Erkalten erstarrt sie zu schönen glänzenden blättrigen [illegible]tallchen. Ihre Zusammensetzung ausser Zweifel zu stellen, [illegible]och nicht gelungen, weil einmal nur so wenig Material zur [illegible]suchung vorhanden war, und weil die Verhältnisse, welche [illegible] Analyse der Säure selbst, des Baryt- und des Silbersalzes [illegible]gewiesen zu haben scheinen, etwas aussergewöhnlicher Art [illegible]. Die Säure selbst müsste nämlich aus C_{34} H_{31} O_3 + $\dot{H}$, [illegible] Silbersalz aus C_{34} H_{31} O_3 + $\dot{A}g$, und das Barytsalz aus [illegible] H_{31} O_3 + $\dot{B}a$ + $\dot{H}$ bestehen, wenn die Resultate der Analy[illegible] in Einklang gebracht werden sollen.

Die dritte Säure, welche Hr. Heintz aus dem Menschen[illegible]t erhalten hat, ist die Margarinsäure, welche mit allen ihren [b]ekannten Eigenschaften und nach der Formel C_{34} H_{34} O_4 zu[sa]mmengesetzt erhalten wurde.

Endlich die vierte Säure, welche dem Anschein nach von [d]en festen Fettsäuren sich in grössester Menge im Menschenfett [vo]rfindet, ist die Palmitinsäure, die demnach nicht bloss in Pflan[ze]nfetten vorkommt. Sie ist von den gefundenen diejenige Säure, [w]elche am wenigsten geneigt ist, mit Bleioxyd sich zu verbinden. [S]ie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen schup[p]igen Krystallen, schmilzt genau bei 62° C., erstarrt beim Er-

kalten nicht in Nadeln, sondern in der Form zusammeng
ter krystallinischer Schuppen. Eine geringe Beimengung
Margarinsäure giebt ihr jedoch die Eigenschaft, beim Er
der geschmolzenen Säure nadelförmig zu krystallisiren. Zwi
den Nädelchen erkennt man jedoch noch deutlich die we
schuppige Palmitinsäure. Die Analysen führen zu der F
$C_{32}H_{31}O_3 + \dot{H}$.

Auch den flüssigen Theil des Menschenfetts hat Hr. H
einer Untersuchung unterzogen. Der nach der von Go
angegebenen Methode dargestellte ölsaure Baryt enthielt
mehr Baryterde, als der von diesem angegebenen Form
spricht. Statt 21,9 p. C. fand Hr. Heintz 22,2 bis 22,5
und beim Auskochen mit so wenig Alkohol, dass stets n
Theil des Salzes darin gelöst wurde, schieden sich Po
von Barytsalz ab, die allmählich immer mehr, zuletzt 22,
Baryt enthielten. Durch Ausziehen mit Aether konnte
eine geringe Menge eines an Baryt noch viel reicheren
entfernt werden, und der darin nicht lösliche Theil war n
ner ölsaurer Baryt.

Endlich hat Hr. Heintz noch eine nicht uninter
Beobachtung gemacht. Wenn man nämlich Menschenf
Winter von den festen Theilen abscheidet und den fl
Theil bis zum nächsten Winter stehen lässt, so setzt si
Neuem festes Fett ab, eine Erscheinung die man wieder
lich an demselben Fett beobachten kann. Man sollte g
dass hier aus Olein Margarin gebildet wird. Diess ist abe
richtig. Wenn man nämlich dieses feste Fett durch P
und andere geeignete Operationen von dem flüssigen
möglichst trennt, so löst sich der Rückstand in heisser
von kohlensaurem Natron in vielem Wasser sehr leicht a
besteht daher nicht aus Fett, sondern aus fetter Säure
zwar hat Hr. Heintz Anthropinsäure, Margarinsäure un
mitinsäure darin aufgefunden.

LXVIII.

Über den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie.

Von

Dr. Rudolf Wagner,

Privatdocenten der Chemie a. d. Univ. Leipzig.

Die geistreiche Hypothese des *polymeren Isomorphismus,* von Th. Scheerer aufgestellt wurde, ist in der neuesten Gegenstand der Controverse zwischen verschiedenen Che-ern gewesen. Alle Abhandlungen, die für und wider die heerer'sche Hypothese geschrieben worden sind, beziehen auf die Mineralchemie. Ist auch die Existenz der polymeren morphie in der unorganischen Chemie noch nicht vollständig viesen, so sprechen doch unzählige Thatsachen zu ihren sten. Was in der unorganischen Chemie gilt, muss auch die organische gelten und fast unnöthig ist die Frage: *asst sich die Hypothese des polymeren Isomorphismus auch r organische Verbindungen anwenden?* Sie muss a priori jaht werden.

Die Theorie des Isomorphismus drückte Scheerer*) so s, dass es bei der Aufführung eines Gebäudes von bestimmter rm nicht darauf ankommt, von welchem Stoffe, sondern von lcher Grösse und Gestalt die Bausteine sind. Ein Stück Mauer stehe aus vier gleich grossen Steinen, z. B. Sandsteinen; neh-n wir aus der Mauer einen Stein heraus und füllen die da-rch entstandene Lücke mit einem anderen Stein, z. B. mit nem Ziegelstein aus, so hat die Contour der Mauer keine Ver-derung erlitten. Eben so lässt sich aus einem zusammenge-tzten krystallisirten Körper ein Bestandtheil herausnehmen und rch einen andern ersetzen, ohne dass die Krystallform eine ränderung erleidet. Geschieht die Vertretung des einen Be-andtheils durch einen andern *Atom gegen Atom,* so hat man

*) Handw. d. Chem. Bd. IV, S. 170.

die einfachste Art des Isomorphismus, welche man im G
satze zum polymeren, den *monomeren Isomorphismus* n
In dem angeführten Mauerstück lässt sich aber auch
dieser Steine ersetzen durch n Steine und n Steine der
Art lassen sich ersetzen durch m Steine der anderen Art
die Contour der Mauer ist nach wie vor die nämliche.
nun also in einem zusammengesetzten krystallisirten Körp
Atom durch mehrere Atome eines anderen Körpers ve
wird, ohne dass die Krystallform eine Veränderung erleid
spricht man vom *polymeren Isomorphismus* oder vom *Is
phismus bei ungleicher atomistischer Constitution.* Der
mere Isomorphismus ist schon vor Scheerer von verschi
Chemikern geahnet worden, so sagt Graham in seinem
buche der Chemie, bearbeitet von Otto, 1844. Bd. I, S
„Es ist möglich, dass die Krystallgestalt und die Isomorph
nicht der Spiegel der atomistischen Constitution sind, od
mittelbar und nothwendig mit derselben in Verbindung s
sondern, dass sie aus einer zufälligen Eigenschaft der
entspringen, worin ein einzelnes Atom zufällig einen zusa
gesetzten Körper gleichen kann. Hierauf deutet hin, da
einfaches Atom Kalium isomorph ist durch eine lange Reil
Verbindungen mit der Gruppe von fünf Atomen, welch
Ammonium bilden. Dieser Umstand, so wie die Isomorph
Cyanverbindungen mit den Chlorverbindungen zeigt wen
klar, dass die zusammengesetzten Radikale in isomorphe
ziehung gleichen Werth haben mit den einfachen Radikale
Elementen."

Die bis jetzt existirenden Beweise für die Richtigke
Hypothese des polymeren Isomorphismus sind, wie er
der Mineralchemie entlehnt, und doch ist es wahrsche
dass sie in der organischen Welt eine bedeutendere Stell
nimmt als in der ersteren. Es würden sich jedenfalls a
organischen Chemie, wo vicarirende Bestandtheile nicht
der Mineralchemie vorkommen, welche die Bildungsweise
zu verfolgen und die auftretenden Producte bestimmter si
bei den in der Natur vorkommenden unorganischen V
dungen, vorzugsweise Beispiele von polymerer Isomorphi
finden lassen, wenn es einerseits möglich wäre, leicht me
Krystalle zu erzeugen, andererseits alle organischen mess

stallisirten Verbindungen mit Genauigkeit krystallographisch stimmt worden wären *).

I. Es hat sich bei dem Studium der Zersetzungsproducte anischer Körper oft zwischen einer grossen Anzahl von Stoffen e Analogie in ihrer Zusammensetzung herausgestellt, die ch die directe Analyse nicht errathen werden konnte. Für che Erscheinungen ist der Name *Homologie* aufgestellt worden. rhardt nennt *homologe Körper* alle solche, die sich durch

$$n(C_2H_2)$$

h einander unterscheiden und stellt den Satz auf: dass, wenn ei Körper eine solche Zusammensetzung haben, dass die e durch die des anderen $+ n(C_2H_2)$ ausgedrückt werden nn, beide auch analoge Eigenschaften haben, d. h. ähnliche rbindungs- und Zersetzungsverhältnisse zeigen. Erstreckt h nun diese Analogie der Eigenschaften auch auf die Kryllform, und wir haben dafür, wie ich sogleich anführen werde, rechende Beweise, die, wenn wir die Krystallformen aller homologen mit gleichem Wassergehalte krystallisirender Körper nnten, wahrscheinlich bis ins Unendliche vervielfältigt werden nnten, so liesse sich das Gesetz aufstellen:

Alle organischen Körper, die einer homologen Reihe anhören, sind isomorph. Ist die Richtigkeit dieses Gesetzes wiesen, kann also C_2H_2 durch $n(C_2H_2)$ oder was dasselbe gen will H durch $Cn(Hn-1)$ vertreten werden, ohne dass die ystallform eine Veränderung erleidet, so haben wir einen weis für die Richtigkeit der Scheerer'schen Theorie.

Lies fand **) für die Zusammensetzung des *buttersauren* upferoxydes die Formel

$$C_8 \left.\begin{matrix} H_7 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_4 + HO$$

it gleichem Wassergehalt krystallisirt das *essigsaure* Kupferyd. Lies machte nun die Beobachtung, dass beide ze *isomorph* waren. Nehmen wir die Ansichten Kolbe's,

*) In der neueren Zeit haben Schabus (Wien. Akad. Berichte, II, 1850); Dauber (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV) u. H. Miller e Krystallochemie durch Messungen der Krystalle von Kupfercyanür, rridcyankalium, Platincyanbaryum, Rhodanblei, Zimmtsäure, pikrinurem Kali, ameisensaurem Strontian, Hippursäure u. s. w. bereichert.

**) *Compt. rend.* XXVII, 321 u. dies. Journ. XLVI, 118.

bezüglich der Constitution beider, einer und derselben h
logen Reihe angehörenden Säuren an, nach welcher Essigsäu

$$C_2H_3{}^\frown C_2 . O_3 . HO$$

und Buttersäure $C_6H_7{}^\frown C_2 . O_3 . HO$

so ist in diesem Falle C_2H_3 durch C_6H_7 ersetzt worden.
wäre diess also das erste Beispiel des ***polymeren Isomorph***
homologer Verbindungen.

Es giebt bekanntlich parallele Reihen homologer K
wobei es oft zweifelhaft ist, ob ein Körper zu der einen
zu der anderen Reihe gehört. Die krystallographische Be
mung wird in diesem Falle oft allein massgebend sein,
das oben aufgestellte hypothetische Gesetz sich bewährte.
haben z. B. die beiden parallelen Reihen:

Piperin $C_{34}H_{19}NO_6$ Morphin $C_{34}H_{19}NO_6$,
Pelosin $C_{36}H_{21}NO_6$ Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6$.

Das Piperin gehört dem monoklinoëdrischen Systeme
das Codeïn dem rhombischen**). Ergiebt sich nun die Isom
des Piperins mit dem Pelosin, so ist auf der einen Seit
Beweis geliefert, dass beide in der That einer homologen
angehören; auf der anderen Seite würde die polymere Isomo
zur Bestätigung der Formel des Piperins dienen. Angenon
das Piperin sei isomorph mit dem Pelosin, so wissen wir,
die Formel des Pelosins nach den Untersuchungen von
deker***) $C_{36}H_{21}NO_6$ ist, daraus würde folgen, dass die
mel des Piperins $C_{34}H_{19}NO_6$ (Laurent) und nicht $C_{70}H_{37}$!
(Wertheim) geschrieben werden müsste.

Man nimmt allgemein an, dass

Glycocoll $C_4 H_5 NO_4$
Alanin $C_6 H_7 NO_4$
Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$

einer homologen Reihe angehören. Von diesen drei Kö
sind nun die Krystalle des Glycocolls****) gemessen wo
Eine Krystallmessung des Alanins†) war nach Strecker

*) Kopp's Krystallographie. S. 312.
**) Ibid. S. 266 und Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850. S
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 37.
****) Handw. d. Chem. III, 460.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 31.

führbar, weil die Flächen der Krystalle sehr uneben und
h waren. Hierbei würde aber eine Kenntniss der Winkel
grossem Interesse gewesen sein, da wir durch dieselbe ein
tel haben, über die homologe Reihe, in welche der Körper
ört, zu entscheiden. Die Kenntniss der Winkel würde bei
vorstehenden Reihe sogleich gezeigt haben, ob das Alanin
schen Glycocoll und Leucin zu stehen kommt, und ob
früher an dieser Stelle befindliche Sarkosin entfernt wer-
t müsse.

Eben so liesse sich vielleicht durch Ermittelung der Kry-
llform der parallel laufenden homologen Reihe eine Stütze
obigen Gesetzes finden. Diese Reihe ist:

Urethylan (Methylurethan) $C_4 H_5 NO_4$
Urethan (Aethylurethan) $C_6 H_7 NO_4$
Amylurethan $C_{12} H_{13} NO_4$.

Vorstehende Verbindungen lassen sich betrachten als Ver-
ndung der mit dem Ammoniak homologen Basen mit zwei
quiv. Kohlensäure *).

Die Entdeckung der erwähnten Basen — jedenfalls ein
eigniss in der Geschichte der organischen Chemie —, hat
hon reichliche Früchte getragen und sie wird noch eine reich-
here Ernte geben, wenn man die Formen der von denselben ab-
leiteten Verbindungen studirt haben wird. Kennt man die Kry-
allform irgend einer Ammoniakverbindung, so wird die Kry-
allform der Verbindung der entsprechenden Ammoniakbase die
mliche sein, wenn das eben aufgestellte Gesetz Gültig-
it hat.

Man kennt die Krystallform des Platinsalmiaks

NH_3, ClH, $PtCl_2$.

Die Krystallform des Amylplatinsalmiaks

$C_{10}H_{13}N$, ClH, $PtCl_2$,

h. eine Verbindung, in welcher 1 At. H durch 1 At. $C_{10}H_{11}$
rtreten worden ist, ist dieselbe; sie ist, wie ich mich selbst
erzeugt habe, ein reguläres Octaeder. Stellt man nun das
latindoppelsalz anstatt mittelst Ammoniaks mittelst einer Amid-
der einer Imidbase, z. B. mit Triäthylamin **), also die Verbindung

*) Dies. Journ. LIII, 123.
**) Dies. Journ. LIII, 394.

$$\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{array}\right\}N,ClH,PtCl_2$$

dar, so wird dieselbe jedenfalls auch in regulären O(krystallisiren.

Die Anilinverbindungen, die sich durch ihr grosses lisirvermögen auszeichnen, dürften sich zur Ermittelung d tigkeit des obigen Gesetzes besser eignen. Nach demse Anilin-Platinchlorid

$$C_{12}H_7N, ClH, PtCl_2$$

isomorph mit Methylanilin-Platinchlorid $C_{14}H_9N, ClH, PtCl_2$, anilin-Platinchlorid $C_{16}H_{11}N, ClH, PtCl_2$, Biäthylanilin-Plati $C_{20}H_{15}N, ClH, PtCl_2$ u. s. w. wahrscheinlich aber nicht is mit den parallel laufenden isomeren Toluidin- und Xyl bindungen.

Betrachtet man das Anilin als Phenylamin

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\\H\\H\end{array}\right\}N,$$

so hat in dem Platindoppelsalz eine Ersetzung stattgefun H durch C_2H_3; C_4H_5 oder von 2H durch $2C_4H_5$, ohne da Veränderung der Krystallform stattfand.

A. W. Hofmann stellte in der neuesten Zeit den Teträthylammoniumoxydhydrat

$$\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{array}\right\}NO, HO$$

mit *vier* Atomen Wasser krystallisirt dar*), der sich Verbindung KO, HN + 4HO verhält. Wäre es möglich, d stallform der beiden Verbindungen zu bestimmen, so wü wahrscheinlich eine Isomorphie herausstellen, welche schlagendes Beispiel für die Richtigkeit der polymeren phie sein würde. Man hätte in diesem Falle eine Vertret 1 At. Kalium durch 1 At. des Atomencomplexes $C_{16}H_{20}$ Hofmann mit dem Ammonium vergleicht und sehr ein organisches Metall nennt.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII. p. 267 und d. Jour p. 393.

Es ist oft ausserordentlich schwierig, messbare Krystalle von anischen Verbindungen darzustellen. Da wir aber durch die deckung der Ammoniakbasen ein Mittel haben, Ammoniakbindungen nachzuahmen, so ist es leicht, diejenigen Verbingen der Ammoniakbasen darzustellen, welche schön krystalrten Ammoniakverbindungen entsprechen. Zu den letztern d zu rechnen der *Alaun*, der *Harnstoff*, das *Murexid* und Allem das *Thialdin*. Es ist mir nicht bekannt, ob Versuche gestellt worden sind, die Alaune der Ammoniakbasen darzullen, die Harnstoffe sind dagegen in grosser Anzahl und Manfaltigkeit dargestellt worden, ohne dass die Bestimmung ihrer ystallformen ausgeführt worden wäre.

Das oben genannte Teträthylammoniumoxydhydrat kann, da seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen einer krystalloaphischen Bestimmung nicht fähig ist, für sich nicht als Stütze die polymere Isomorphie benutzt werden; wohl aber wird ss möglich, wenn man diese Verbindung mit Cyansäure veradet und sodann in Harnstoff, in Quadriäthylharnstoff

$$C_2 \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2O_2\,^{*)}$$

nwandelt, der mit dem gewöhnlichen Harnstoff $C_2H_4N_2O_2$ isoorph sein wird. Die von Wurtz dargestellten zusammengetzten Anilinharnstoffe würden sich zu diesen Bestimmungen ich besser eignen, sie würden unter anderen zeigen, ob die n Chancel aus dem Producte der trocknen Destillation des nzoesauren Kalkes dargestellte organische Base Flavin $C_{26}H_{12}$ O_2 **) in der That Bianilinharnstoff, d. h. gewöhnlicher Harnoff ist, in welchem 2 At. H durch 2 At. $C_{12}H_5$ = Phenyl vertten worden sind.

Das Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$ ist eine von denjenigen aus dem nmoniak entstehenden Verbindungen, die am leichtesten kryllisiren; die Entdecker des Thialdins geben an, dass dieser örper in der Form des Gypses krystallisire. Es wird nun icht sein, durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf

*) D. Journ. LIII. p. 50.

**) D. Journ. XLVI. p. 509.

die Verbindung des Aldehyds mit Methylamin, Aethylamin, ,
amin u. s. w. die mit dem Thialdin homologen Körper

$$C_{14}H_{15}NS_4$$
$$C_{16}H_{17}NS_4$$
$$C_{22}H_{23}NS_4$$

zu erzeugen und deren Krystallform zu bestimmen.

Die Murexide der Ammoniakbasen möchten ebenfall
Messung geeignet sein. Bei der Darstellung dieser Verbind
würde man höchst wahrscheinlich dem *Murexoin* Rochled
begegnen.

II. In dem Vorstehenden war ich bemüht, Beispiele h
loger organischer Körper anzuführen, durch deren Krystal
sung die Existenz der polymeren Isomorphie in der organi
Chemie evident bewiesen werden könnte. Wir haben al
der Chemie noch andere Verbindungen, deren genaues St
dem Obigen zu Hülfe kommen kann. Ich meine diejenigen
bindungen, die zuerst von Graham dargestellt und mi
Namen der *Alkoholate* bezeichnet worden sind**). Die E
der Alkoholate steht fest, ungeachtet Einbrodt Bedenk
hoben hat, ob diese Körper nicht eigentlich Gemenge vo
stallen eines wasserhaltigen Salzes mit einer alkoholischen l
des Salzes seien***). Die Untersuchungen von Graham
jedenfalls zuverlässig und Chodnew hat ferner in der
Zeit Untersuchungen über die Alkoholate angestellt, aus
deutlich hervorgeht, dass es Verbindungen von Salzen n
kohol giebt, in welchem das Krystallwasser durch Alkol
setzt worden ist†). Einbrodt erklärte sich nun in einer
Arbeit††) entschieden gegen die Alkoholate und führt un
deren a. a. Orte p. 207 an, dass Salze mit Krystallwass
bestimmte Krystallform haben, eine solche aber noch fü
Alkoholat nachgewiesen sei.

Was für den Alkohol gilt, gilt aber auch sicher fü
Holzgeist und umgekehrt. Schweizer benutzte nun die

---

*) D. Jour. LI. p. 405.
**) Poggend. Ann. XV. p. 150 und XXII. p. 270.
***) D. Journ. XLVI. p. 165.
†) D. Journ. LXIX. p. 107.
††) D. Journ. LI. p. 189.

schaft des *Holzgeistes*, mit *Chlorcalcium bestimmte Verbindungen einzugehen*, die bei 100° nicht zersetzt werden, zur Trennung desselben vom Xylit und Mesit*), indem er das Gemenge dieser Flüssigkeiten mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirte, Xylit und Mesit im Wasserbade abdestillirte, und die zurückbleibende Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium (ein Methylalkoholat) mit Wasser zersetzte**). Ich hatte vor einigen Jahren Gelegenheit, Methyloxydhydrat aus dem rohen Holzgeist nach Schweizer's Methode darzustellen und fand das Methyl-Alkoholat in zolllangen Krystallen, deren Aussehn nach sechsseitigen Säulen, aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt. Es war nicht möglich, diese Verbindung zu analysiren. Das Gemenge der drei Flüssigkeiten war vorher zu wiederholten Malen über Aetzkalk destillirt worden und konnte also kein Wasser mehr enthalten. Es hatte also in diesem Falle eine Vertretung des Wassers durch Holzgeist stattgefunden, ohne scheinbar die Krystallform zu ändern. Wir wissen nicht, ob die Vertretung Atom gegen Atom vor sich gegangen ist, wohl aber wissen wir, dass HO durch $C_2H_4O_2$ ersetzt worden ist. Den letzteren Körper können wir aber unbekümmert um seine wirkliche Constitution betrachten als bestehend aus C_2H_2+2HO. Wird aber HO ersetzt durch einen solchen Atomcomplex, so haben wir ein Beispiel von polymerer Isomorphie in der eigentlichen Bedeutung des Wortes.

Es scheint, als ob einige Alkoholate nur halb so viel Alkoholaequivalente enthielten, als die entsprechenden krystallisirten wasserhaltigen Salze Wasseraequivalente enthalten. Sollte hierin vielleicht eine Bestätigung der Richtigkeit der Ansicht von Williamson (d. Journ. LII. p. 337) liegen, nach welcher die Formel des Alkohols halbirt werden muss.

III. Die wichtigsten Resultate lassen sich für die Krystallochemie erwarten, wenn man die Krystalle der Substitutionsproducte mit denen der ursprünglichen Substanzen vergliche. Sehr wahrscheinlich ist es, dass man hierbei auf zahlreiche Fälle von

*) D. Journ. XXIII. p. 4.

**) Voelkel sagt in einer Arbeit über den Holzgeist (Poggend. Ann. LXXXIII. p. 274) dass die Lösung des Chlorcalciums in Holzgeist nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Isomorphie (bei der Ersetzung von H durch Cl) und polym Isomorphie (bei der Ersetzung von H durch NO_4) treffen wi wenn man die Grenzen, zwischen welchen noch Homöomor anzunehmen ist, etwas erweitert. Es giebt constatirte Fälle denen eine Substanz mit dem gechlorten Product homöom ist. Die Bestimmungen der Krystalle des von Erdmann deckten *Isatins**) und des *Chlorisatins***) durch G. Rose fü zu einer Annäherung in den Winkeln der Krystalle dieser be Körper.

De la Provostaye verglich die Krystallform des Ox thans (oxaminsaures Aethyloxyd) mit der des Chloroxamet und fand, dass beide Verbindungen isomorph sind oder mehr, dass beide Verbindungen verschiedene secundäre For derselben Grundform haben. Nach Mitscherlich***) w jedoch hierbei die bei der Isomorphie sonst gewöhnliche ständige Identität der Form nicht wahrgenommen und es sti ten nur die Winkel der Endflächen, aber nicht die der Se flächen mit einander überein. Nach Laurent†) ist die nylige Säure (Phenol, Phenyloxydhydrat) $C_{12}H_6O_2$ mit ihren stitutionsproducten isomorph, namentlich mit der mono- bichlorphenyligen Säure (a u. b Chlorspirolsäure), mit de und trinitrophenyligen Säure (Nitrophenes- und Nitrophenisä das dinitrophenyligsaure Ammoniak isomorph mit dem tri phenigsauren (pikrinsauren) Ammoniak und Kali. Nach L rent sind überhaupt in diesen Verbindungen isomorph:

Cl mit H, NO_4 (=X) u. Br
NO_4 mit H u. Br
Br mit H
K mit H
KO mit HO
NH_4O mit HO u. KO.

Es lässt sich erwarten, dass die in der neuesten Zei Hofmann††) dargestellte monitrophenylige Säure ebenfalls i

*) D. Journ. XXIV. p. 11.
**) D. Journ. XXII. p. 299.
***) Poggend. Annalen LIII. p. 104.
†) Compt. rend. XII. p. 613.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV. p. 359 und d. Journ. p. 386.

ßen andern Substitutionsproducten mit der phenyligen Säure isomorph sein wird. Eine Beobachtung, die hier zu erwähnen wäre, ist ferner, dass das Chloräthyl bei einer Temperatur von — 18 — 20° in ausgezeichnet deutlichen Würfeln wie Chlorkalium krystallisirt, woraus hervorgeht, dass das Aethyl C_4H_5 isomorph ist mit K. Diess angenommen, leuchtet aber ein, dass man mit Gerhardt verschiedene allotropische Zustände des Wasserstoffs annehmen muss; der Wasserstoff des Wassers ist nothwendigerweise ein anderer als der des Ammoniums; während wir hier sehen, dass $= C_4H_5$ isomorph ist mit K und mit H_4 des Ammoniums, scheint aus einem oben erwähnten Beispiel hervorzugehen, dass aber auch 4 (C_4H_5) isomorph sein kann mit K und mit H_4. Nur genaue Beobachtungen können diese scheinbaren Anomalien zum Verschwinden bringen.

Ich bin eben damit beschäftigt, messbare Krystalle der Trinitrooxyphensäure (Oxypikrinsäure, Styphninsäure) aus dem Gelbholz dargestellt, zu ziehen, welche von Kopp*) bestimmt und für rhombische Prismen gehalten wurden, um sie einer genauen Messung unterwerfen zu lassen und Vergleiche mit der von Naumann gemessenen Oxyphensäure**), aus welcher die Trinitrooxyphensäure durch Substitution entsteht***), anstellen zu können.

Von grosser Wichtigkeit für die Krystallochemie ist die Beobachtung von Professor Heintz hinsichtlich der Kreatin- und Kreatininkrystalle †). Die Krystalle des Kreatins $(C_8H_9N_3O_4 + 2HO)$ verhalten sich zu denen des Kreatinins $(C_8H_7N_3O_2)$, wie die des Augits zu denen der Hornblende. Beide Krystalle haben ziemlich gleichen Neigungswinkel zwischen der Hauptaxe und der Klinodiagonale. Die Klinodiagonalen verhalten sich bei gleicher Orthodiagonale wie 2 : 1. Es geht daraus hervor, dass es Körper giebt, welche, indem ein anderer Atomencomplex mit ihnen verbunden wird, ihre Krystallform allein in der Weise verändern, dass die eine Axe um ihre eigene Länge verändert wird††).

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII. p. 277.
**) D. Journ. LII. p. 450.
***) D. Journ. LIII.
†) Poggend. Annal. LXXIII. p. 600.
††) Zu krystallinischen Bestimmungen mikroskopischer Krystalle eignet sich die von C. Schmidt in seinem „Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete des thierischen Organismus; Mitau u. Leipzig 1846 p. 19“ angegebene Methode.

LXIX.
Ueber die Basicität der Säuren.

Von

Ch. Gerhardt.

(Compt. rend. des travaux de Chim. 1851, p. 129.)

Was ist eine einbasische, was eine zwei- oder dreibasische Säure? Woran erkennt man die Basicität einer Mineralsäure oder einer organischen Säure? Diesen Fragen begegnet man häufig in der Praxis des Laboratoriums, und die Chemiker stimmen in Bezug auf diese Fragen mit einander nicht überein. Wenn Jedermann damit einverstanden ist, die Phosphorsäure z. B. für eine dreibasische Säure zu halten, wahrscheinlich weil die Formel derselben nicht getheilt werden kann (PO_5, 3HO oder P_2O_5, $3H_2O$ oder PO_4H_3), so findet man die nämliche Uebereinstimmung nicht, wenn von Schwefelsäure, Oxalsäure und den meisten organischen Säuren die Rede ist, die von den meisten Chemikern für einbasische gehalten werden, um nicht die seit langer Zeit gebräuchlichen Formeln verdoppeln zu müssen.

Es ist nicht ohne Interesse, die Ursachen dieser Meinungsverschiedenheiten zu erforschen und die so wichtige Bezeichnungsweise der Basicität der Säuren auf bestimmtere Weise zu definiren. Oefters schon bot sich mir die Gelegenheit dar, diesen Gegenstand zu berühren und auf die Inconsequenzen in der Anwendung der älteren Theorie der mehrbasischen Säuren aufmerksam zu machen. Heute will ich die verschiedenen Punkte näher ausführen, die ich zu verschiedenen Zeiten nur angedeutet habe.

Bei der Bestimmung der Basicität der Säuren sind zwei Punkte wohl zu unterscheiden, welche gewöhnlich mit einander verwechselt werden. Es sind diess die Bestimmung des Aequivalents und die des Moleküls.

Der erste Punkt, die Bestimmung des Aequivalents ist von dem zweiten Punkte, der Bestimmung des Moleküls gänzlich unabhängig. Der erste Punkt lässt sich direct auf experimentellem Wege entscheiden. Nicht so ist es mit dem zweiten, der nicht einmal in Betracht kommt, wenn es sich um das Aequivalent

ser oder jener Säure oder Base handelt. Denn um das quivalent der Phosphorsäure festzustellen, braucht man nicht wissen, ob diese Säure einbasisch, zweibasisch oder dreibach ist. Es bedarf nur der Wage, um diejenige Quantität zu mitteln, die zur Umwandlung des schwefelsauren Kalis in neules Phosphat, oder des zweifach schwefelsauren Kalis in zweih phosphorsaures erforderlich ist.

Die Chemiker sind aber weiter gegangen. Sie suchten in r Atomentheorie den Grund der chemischen Proportionen und ngten zu dem Schlusse, dass es Säuren giebt, deren *Molekül* Aequivalent Base sättigt, um ein Neutralsalz zu bilden, eben wie andere Säuren zwei bis drei Aequivalente Base zur Sättung eines Moleküls brauchen.

Deshalb schreiben sie nicht die *Aequivalente der Säuren*, *ndern vielmehr die Moleküle der Säuren.*

Ein Beispiel wird das oben Gesagte deutlicher machen und a will mich für einen Augenblick in die dualistische Theorie rsetzen. Ich nehme an, dass man zur Bestimmung des Aeuivalentes der Säuren und Basen, wie es auch im Principe der ill ist, von dem schwefelsauren Kali ($SO_3 + KO$) ausgeht. Die zeichnung des *neutralen Salzes* gründet sich jedenfalls auf die rbindung der stärksten Säure mit der stärksten Base, in weler die Neutralisation eine vollkommne ist.

Um das schwefelsaure Kali in salpetersaures umzuwandeln, darf man eines bestimmten Gewichtes (N_2O_5) Salpetersäure; her ist N_2O_5 das Aequivalent von SO_3.

Um dieselbe Menge schwefelsaures Kali in gewöhnliches utrales Phosphat ($P_2O_5 + 2KO$) umzuwandeln, bedarf man $/_2P_2O_5$), welches (SO_3) ersetzt. ($^1/_2P_2O_5$ ist also das Aequilent von (SO_3) und (N_2O_5).

Man sieht also, dass wenn man die Phosphorsäure mit $_2O_5$) und die Schwefelsäure mit (SO_3) bezeichnet, man *nicht re Aequivalente ausdrückt.*

Die wirklichen Aequivalente, d. h. Quantitäten Säure, die thwendig sind, um denselben Effect (ein neutrales Salz) herrzubringen, sind augenscheinlich:

$$S_2O_6$$
$$P_2O_5$$
$$N_4O_{10}$$

oder: SO_3
$PO^5/_2$
NO_5

dasselbe gilt auch von den Basen. Die Formeln:

$SO_3 + KO$	neutral. schwefelsaures Kali
$3SO_3 + Al_2O_3$	neutral. schwefels. Thonerde
$(SO_3 + KO) + (3SO_3 + Al_2O_3)$	Alaun

sind keineswegs Aequivalente, denn um (KO) aus dem neutralen schwefelsauren Kali auszutreiben und dasselbe in neutrale schwefelsaure Thonerde umzuwandeln, bedarf es ($^1/_3Al_2O_3$) und nicht (Al_2O_3). Um umgekehrt neutrale schwefelsaure Thonerde in schwefelsaures Kali umzuwandeln, muss man (Al_2O_3) nicht durch (KO) sondern durch (3KO) ersetzen. Aus dem nämlichen Grunde ist die gewöhnliche Formel des Alauns nicht der des schwefelsauren Kalis aequivalent.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass die gebräuchlichen Formeln weder die Aequivalente der Säuren, noch die Aequivalente der Basen ausdrücken. Wenn man die Schwefelsäure mit (SO_3), die Phosphorsäure mit (P_2O_5), das Kali mit (KO), die Thonerde mit (Al_2O_3) bezeichnet, so entfernt man sich von dem Princip der Aequivalente zu Gunsten der Atomentheorie und man glaubt die Moleküle der Säuren und Basen auf positive Weise zu formuliren.

Es fragt sich nun, wie bestimmt man die Moleküle, welche Regeln befolgt man, wenn man diese Moleküle durch Formeln ausdrücken will? Es lässt sich schwer eine genügende Antwort geben, denn unsere chemische Schreibart ist nicht das Resultat der Anwendung eines einigen Principes, sondern ein Gemengsel von Formeln, die bald auf die Aequivalente, die Untheilbarkeit der Atome, bald auf den Isomorphismus, bald auf die Volumen, bald endlich auf chemische Proportionen basirt sind. Wenn es sich um chemisch ähnliche Körper handelt, so ist die Bezeichnung im Allgemeinen ziemlich regulär und es ist sehr wahrscheinlich, dass die angenommenen Formeln der relative Ausdruck der Moleküle dieser Körper ist. Möge man die Formeln des Alkohols schreiben:

$C\,H_4\,O$	Methylalkohol	2 Volumen
$C_2H_6\,O$	Aethylalkohol	„
$C_5H_{12}O$	Amylalkohol	„

ır:

$C_2\ H_8\ O_2$ Methylalkohol 4 Volumen
$C_4\ H_{12}O_2$ Aethylalkohol „
$C_{10}H_{24}O_2$ Amylalkohol „

ist fast gewiss, dass sowohl die eine als auch die andere s relative Molekül des Alkohols ausdrücken, je nachdem man end welche der Formeln der vorstehenden beiden Reihen als *nheit des Moleküls* annimmt. Die drei Glieder einer jeden ihe sind aequivalent und ihre Formeln entsprechen gleichen lumen. Hier dient die chemische Aequivalenz und die Gleiit der Volumen den Formeln, welche das Molekül der Alkole ausdrücken zur Grundlage.

Wenn man aber anstatt augenscheinlich ähnlicher Körper e es bei den Alkoholen der Fall ist, unähnliche Körper vereicht, so trifft man auf Schwierigkeiten. Ist das Molekül s gewöhnlichen Alkohols z. B. C_2H_6O, so fragt es sich, ob s der wasserfreien Schwefelsäure SO_3 oder S_2O_6, das des Chins $C_{19}H_{22}N_2O$ oder $C_{38}H_{44}H_4O_2$, das des Wassers H_2O oder $_4O_2$, das des freien Sauerstoffs O, O_2 oder O_3 ist.

Die Frage ist jedenfalls sehr complicirt und noch nicht auf friedigende Weise gelöst worden. So viel mir bekannt ist, t man die Frage aber auch noch nie so gestellt und die eisten Chemiker verwechseln die Bezeichnung Molekül mit r Bezeichnung Aequivalent, obgleich ein Hauptunterschied zwihen beiden stattfindet. So finde ich in den meisten Lehrbüern der Chemie eine Tabelle der Aequivalente der einfachen irper, in welcher z. B. angegeben ist, das 8 Sauerstoff 39 Kaım aequivalent sind. Seit wann kann der Sauerstoff das Kali f ähnliche Weise ersetzen?

Wenn man in einer Tabelle der Aequivalente der einfachen irper in eine Reihe Sauerstoff, Schwefel, Selen; in eine anre Wasserstoff, Kalium, Natrium, Blei, Silber und überhaupt e Metalle setzt, in eine dritte Chlor, Brom, Wasserstoff enn man in einer solchen Tabelle Reihen unterscheidet, deren zügliche Glieder aequivalent sind, so ist diess eben so rich-, als wenn man eine Tabelle von Säuren, Basen oder Alkolen aufstellt. Wenn man aber Alles durcheinander mengt, ıd Aequivalente von Körpern geben will, die sich nicht ähnh *sind, d. h. die nicht* dieselben chemischen Wirkungen her-

vorbringen, die sich nicht ersetzen können, so kommt ma
merklich ins Absurde. Nennt man diese Tabellen Atomgew
tabellen oder Molekültabellen, so hat diess einen Sinn, ob
oftmals in diesen Tabellen befindliche Zahlen, unter zwei
oder mehreren durch den Versuch gegebenen willkührlich
wählte sind. Damit diese Atomgewichte oder Moleküle au
willkührliche zu sein, muss man sich über die *Einheit d*
leküls verständigt und die Regeln aufgestellt haben, nacl
chen man die Moleküle anderer Körper findet, um sie nac
ser Einheit des Moleküls bezeichnen zu können. Es i
nicht bekannt, ob die Chemiker bis auf diese Stunde
Gegenstand erfasst haben.

Ich wiederhole es, dass nur bei ähnlichen Körpern,
einer Säure und einer andern Säure, einem Alkali und
andern Alkali, einem Alkohol und einem andern Alkohol,
Element und einem andern Element, die sich gegenseit
setzen können, von Aequivalenten die Rede sein kann.
Aehnlichkeit, diese Aequivalenz ist ausserdem noch ge
betrachten, denn es giebt Körper, die sich in vieler Bez
gleichen (die also aequivalent sind), in anderer Beziehun
die grösste Verschiedenheit zeigen. Die Salpetersäure kan
z. B. mit Kali verbinden und ein Salz bilden; um diese
tersäure (N_2O_5) durch Phosphorsäure (P_2O_5) auszutreiben,
drei verschiedene Kalisalze liefern kann, während die Sa
säure nur ein einziges bildet, hat man drei verschiedene
titäten Phosphorsäure (72, 24 und 24) welche alle d
Menge Salpetersäure (54) ersetzen können. Es ist klar
nur eine dieser drei Quantitäten Phosphorsäure ihr M
ausdrücken kann, dass aber alle drei ein besonderes Ae
lent ausdrücken, welchem specielle Eigenschaften eines
Phosphates entsprechen.

Wie ist nun dieses Molekül, oder mit andern Worte
muss man die Phosphorsäure schreiben, wenn uns die
des Moleküls bekannt ist. In diesem Falle berühren w
Frage der mehrbasischen Säuren, die in der gegenwärtig
handlung betrachtet werden sollen.

2.

Vor Allem muss ich erst angeben, was ich unter einer re verstehe und welche Einheit des Moleküls für dieselbe nommen werden muss.

In dem dualistischen Systeme lässt sich die Definition ei- Säure nur schwierig geben. Nach dem Unitarsysteme ist Säure ein jeder Körper, der Wasserstoff enthält und diesen serstoff durch doppelte Zersetzung gegen Metalle austau- n kann.

Nach dieser Definition ist das *Wasser eine Säure* (die e der Oxyde, eben so gut wie die Chlorwasserstoffsäure die re der Chlorüre ist) und als Einheit des Moleküls nehme ich:

$$O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

i. eine Formel, in welcher ich das Wasser als aus einer bindung von zwei Atomen Wasserstoff und einem Atome erstoff betrachte. Alle Formeln der andern Säuren drücken Molekül aus, wenn die vorstehende Formel ein Molekül sser ausdrückt.

Die *Base eines Salzes* in dem Unitarsysteme ist das Me-, welches den Wasserstoff in der Säure ersetzt hat.

Der Versuch zeigt, dass diese Ersetzung des Wasserstoffs ch ein basisches Metall ganz oder nur zum Theil geschehen n. Wirft man Kalium auf Wasser, so treibt man die Hälfte Wasserstoffs aus:

$$O\begin{cases}H\\H\end{cases}\text{ Wasser}$$

$$O\begin{cases}K\\H\end{cases}\text{ Kalihydrat.}$$

Wenn man darauf das trockne Kalihydrat mit Kalium erhitzt, treibt man die andere Hälfte des Wasserstoffs aus:

$$O\begin{cases}K\\K\end{cases}\text{ Kaliumoxyd.}$$

Deshalb muss man annehmen, dass das Molekül des Wassers ei Atome basischen Wasserstoff enthält, dass das *Wasser o eine zweibasische Säure* ist.

Ist diese Bezeichnung einer zweibasischen Säure gegeben, deducirt man natürlicherweise daraus, dass das Molekül einer

einbasischen Säure nur ein Atom basischen Wasserstoffs, [...]
Molekül einer dreibasischen Säure aber drei enthält.

Hierbei finden wir keine Schwierigkeiten. Diese Be[...]nungen sind aber nicht hinreichend, weil wir kein Mittel h[...] das absolute Gewicht eines Moleküls zu bestimmen oder [...] basischen Wasserstoffatome zu zählen, es muss also noch a[...]geben werden, woran man diese Differenz der Basicität [...] Säuren erkennt. Ich will nun die hauptsächlichsten Kennzei[...] anführen.

Anzahl der durch die Säure gebildeten Salze. Auf [...] ersten Anblick möchte es scheinen, als ob es genügte, die A[...]zahl der Salze zu wissen, welche aus einer Säure mit irg[...] einer Base entstehen können, um daraus Schlüsse auf die Ba[...]cität zu ziehen. Da z. B. die Chlorwasserstoffsäure nur [...] Kaliumsalz, die Schwefelsäure zwei, die Phosphorsäure [...] giebt, so scheint es, wenn man das Vorstehende allein berü[...]sichtigt, als ob das Molekül der Chlorwasserstoffsäure einbasi[...] das der Schwefelsäure zweibasisch, das der Phosphorsäure dr[...]basisch sei:

	Moleküle		
	der Chlorwasserstoffsäure	der Schwefelsäure	der Phosphorsä[...]
	ClH.	SO_4H_2.	PO_4H_3.
Kalisalze	ClK	SO_4K_2	PO_4K_3
		SO_4KH	PO_4K_2H
			PO_4KH_2.

Die angeführten Säuren haben nun jedenfalls die Basicit[...] die ihnen durch die vorstehenden Formeln ertheilt wird; [...] lässt sich aber noch durch andere Betrachtungen feststell[...] Keineswegs darf man jedoch annehmen, dass die Anzahl [...] durch eine Säure mit einer Base gebildeten Salze auf bestimm[...] Weise die Basicität dieser Säure angäbe. Es gilt diess all[...]dings im Allgemeinen für die Salze gewisser Basen, indes[...] ist dieses Kennzeichen kein absolutes, weil gewisse Neutralsa[...] einbasischer Säuren sich mit ihren Säuren verbinden kön[...] und das Product dieser Verbindung (ein saures Salz) diesel[...] Zusammensetzung zeigt, wie die durch die zweibasischen Säu[...] entstandenen Salze, in deren Molekül nur ein Atom Wasserst[...] durch Metall ersetzt worden ist.

Wird z. B. das Molekül der Essigsäure ausgedrückt durch:

$$C_2H_3O_2(H)$$

r basische Wasserstoff ist in Parenthese), so ist das neutrale igsaure Kali

$$C_2H_3O_2(K),$$

ses Salz kann sich in Essigsäure lösen und ein saures Acetat

$$C_2H_3O_2(K),\ C_2H_3O_2(H)$$

ten.

Das Vorhandensein dieser beiden Kalisalze der Essigsäure sin zeigt nicht, dass das Molekül der Essigsäure zwei Atome sischen Wasserstoff enthält:

$C_4H_6O_2(H_2)$	Essigsäure
$C_4H_6O_2(KH)$	zweifachessigsaures Kali
$C_4H_6O_2(K_2)$	neutrales essigsaures Kali;

an, wie schon angegeben, kann das Molekül des Biacetates r eine Verbindung des Moleküls der einbasischen Essigsäure t dem Molekül des neutralen Acetates sein, obgleich es ein bstitutionsproduct ist, in welchem die Hälfte des basischen asserstoffs in dem Molekül der zweibasischen Essigsäure durch lium ersetzt worden ist.

Was für diese Art von sauren Salzen gilt, lässt sich auch f die mehrbasischen Salze anwenden, welche aus der Verbinung eines Moleküls des neutralen Salzes mit einem Molekül xyd entstehen:

SO_4Cu_2	neutrales schwefelsaures Kupferoxyd
$SO_4Cu_2,\ Cu_2O$	basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

In diesem Falle kommt die Existenz eines basischen Salzes i der Bestimmung der Molekularbasicität der Schwefelsäure cht in Betracht. In den basischen Salzen erfüllt das ausser m Molekül des Neutralsalzes vorhandene Oxyd ziemlich die inctionen des Krystallwassers oder eines anderen Salzes (z. B. der Verbindung von essigsaurem Kalk und Chlorcalcium H_3CaO_2, CaCl); es sind diess Molekularsysteme, die von dem stem der Säure gänzlich verschieden sind und sich leicht in e beiden Moleküle spalten, durch deren Vereinigung sie entanden sind.

Die Anzahl der Salze, die durch eine Säure und eine Base bildet werden kann, darf nur als Hülfsmittel bei der Bestimung *der Basicität dieser* Säure, nicht aber als absolutes Kri-

terium betrachtet werden. Ausserdem erhält man sehr oft nur ein einziges Salz mit derselben Base, wenngleich die Säure zweibasisch ist, weil man oft nicht die Bedingungen kennt, welche zur Erzeugung des anderen Salzes nothwendig sind.

In Bezug auf die Anzahl der durch verschiedenartig basische Säuren gebildeten Salze lässt sich im Allgemeinen Folgendes angeben:

Die einbasischen Säuren (XH) geben mit Kalium und Natrium nur sehr selten saure Salze, und selbst diese zersetzen sich beim Zusammenbringen mit Wasser in freie Säure und Neutralsalz (XK). Beispiel. Zweifach essigsaures und zweifach ameisensaures Kali oder Natron. Die einbasischen Säuren erzeugen diese sauren Salze niemals durch doppelte Zersetzung; man erhält sie stets, indem man die Neutralsalze in einer sehr concentrirten Lösung der Säure löst.

Mit allen anderen Basen, geben die einbasischen Säuren nur Neutralsalze (XM) und oft basische Salze (XM, M_2O).

Sie geben niemals mehr als ein Silbersalz (XAg) und ein Ammoniaksalz (XH, NH_3).

Die einbasischen Säuren geben oft Doppelsalze (XM, XM').

Die *zweibasischen* Säuren können im Allgemeinen zwei Salze mit derselben Base geben:

XM_2 neutrales Salz,

XMH saures Salz;

sie geben saure Salze mit Kalium, Natrium, Baryum, Calcium und selbst mit Silber. Diese sauren Salze sind sehr stabil. Mit Ammoniak geben sie ebenfalls zwei Salze. In vielen Fällen erhält man aber für eine Base nur ein einziges Salz.

Oft geben die zweibasischen Säuren Neutralsalze mit zwei Metallen, welche viel Stabilität besitzen:

XMM'.

Die Molekularconstitution dieser Doppelsalze ist augenscheinlich verschieden von der der Salze, welche mit den einbasischen Säuren gebildet werden. Während das Molekül dieser letzteren Salze durch die Vereinigung zweier Säuremoleküle entsteht, in welchen aller Wasserstoff durch sein Aequivalent an Metall ersetzt worden ist, kann das Molekül des Doppelsalzes einer zweibasischen Säure durch ein einziges Molekül Säure gebildet

[illegible]n, in welchem die beiden Atome Wasserstoff durch ihr [illegible]quivalent von zwei verschiedenen Metallen ersetzt sind.

Uebrigens giebt es jedenfalls auch Doppelsalze zweibasischer [illegible]uren, die eine ähnliche Constitution wie die Doppelsalze der [illegible]basischen Säuren haben, d. h. durch die Vereinigung *zweier* [illegible]eküle des Neutralsalzes

$$XM_2,\ XM'_2$$

[illegible]bildet worden sind, es lässt sich aber nur schwer durch di[illegible]ten Versuch in einem gegebenen Falle entscheiden, welche [illegible] von Constitution vorliegt. Die Vergleichung der Atomvolu[illegible]n und hauptsächlich die Krystallform der verschiedenen Salze [illegible]rde in dieser Beziehung wahrscheinlich schätzbare Anhalte[illegible]nkte geben.

Die Differenz der Constitution, die ich bei gewissen Doppel[illegible]lzen annehme, kann natürlich auch bei den sauren Salzen der [illegible]weibasischen Säuren stattfinden, da die sauren Salze nichts an[illegible]eres als Doppelsalze sind, in welchen die eine Base Wasser[illegible]toff, die andere Metall ist. Ist das Molekül der krystallisirten [illegible]xalsäure

$$C_2O_4H_2 + Aq,$$

[illegible]o ist das neutrale oxalsaure Kali $C_2O_4K_2 + Aq$

zweifach „ „ $C_2O_4KH + Aq$

vierfach „ „ $\begin{cases} C_2O_4H_2 + Aq \\ C_2O_4KH + Aq. \end{cases}$

Eben so ist wahrscheinlich das Molekül der chromoxalsauren [illegible]alisalze (cr = Cr $^2/_3$ Chromicum):

blaues chromoxalsaures Salz $C_2O_4Kcr + Aq$

rothes „ „ $\begin{cases} C_2O_4Kcr + Aq \\ C_2O_4cr_2 + 3Aq. \end{cases}$

Ich hebe die beiden Arten der Molekularconstitution bei [illegible]en eben erwähnten Salzen besonders hervor; sie erklären uns [illegible]ielleicht gewisse Fälle von Isomerie, die bei einigen von ihnen [illegible]eobachtet worden ist. Die verschiedene Farbe der drei Modi[illegible]icationen des schwefelsauren Chromoxydes, die Verschiedenheit der Löslichkeit des in der Wärme getrockneten und des krystallisirten Alauns und viele andere ähnliche Thatsachen können ihre Er[illegible]lärung in dem Unterschiede der Molekularconstitution finden. Es ist z. B. möglich, dass das Molekül des unlöslichen und rothen schwefelsauren Chromoxydes:

$$SO_4cr_2,$$

das der löslichen und blauen Modification:

$$(SO_4cr_2, SO_4cr_2)$$

oder:

$$(SO_4cr_2, SO_4cr_2, SO_4cr_2)$$

ist.

Dieser Punkt lässt sich nicht durch directe Versuche scheiden und nur durch Vergleichung und eigenthümliche trachtungen wird es später gelingen, das Problem positi lösen. Ich begnüge mich vor der Hand, die erwähnte Hypo aufzustellen; übrigens ist dieselbe keineswegs neu, da m der organischen Chemie für gewisse Kohlenwasserstoffe und dere Körper schon ähnliche Isomerien annimmt. In dem teren Falle giebt die Betrachtung der Körper im gasförn Zustande ein directes Mittel ab, die Polymerie nachzuwe während uns bei den Salzen und im Allgemeinen bei den flüchtigen Körpern dieses Mittel abgeht.

Man hat sich indessen vor Täuschung zu hüten. Wer sich darum handelt, Aequivalente zu schreiben, so kann Zweifel obwalten und es ist gewiss, dass die folgenden Fo

SO_4H_2	Schwefelsäure
SO_4K_2	neutral. schwefels. Kali
$SO_4K^1/_2$ al $^3/_2$	Alaun

aequivalente Quantitäten ausdrücken. Aber daraus, ($SO_4K^1/_2$ al $^3/_2$) Alaun aequivalent ist (SO_4H_2) Schwefel dass ($K^1/_2$ al $^3/_2$) aequivalent ist (H_2), daraus, dass diese (titäten Kalium und Aluminium erforderlich sind, um allen W stoff der Schwefelsäure zu ersetzen und um Neutralsalz zu erze folgt keineswegs, dass das *Molekül* des Alauns ($SO_4K^1/_2$ a sei, wenn das der Schwefelsäure (SO_4H_5) ist. Ich glaube s ohne jedoch dafür Beweise bringen zu können, dass das kül des Alauns ist

$$(SO_4Kal, SO_4al_2)$$

oder vielleicht

$$(SO_4K_2, 3SO_4al_2).$$

Und was ich so eben von dem Alaun und den sch sauren Salzen gesagt habe, muss sich natürlicherweise demselben Rechte auf die Oxyde, Chlorüre, Cyanüre un *alle Salze* anwenden lassen. Handelt es sich z. B. um

[ui]valente der Chlorüre, so ist es klar, dass alle durch die-
[s]e Formel

$$ClM,$$

Platinchlorid wie das Chlorkalium, das Chlorantimon wie
Chlorsilber ausgedrückt werden müssen:

$$ClPt^1/_2 \text{ oder } Clpt$$
$$ClK$$
$$ClSb^1/_3 \text{ oder } Clsb$$
$$ClAg,$$

[d]n $Pt^1/_2$, K, $Sb^1/_3$, Ag sind Mengen, welche von diesen ver-
[sc]hiedenen Metallen erforderlich sind, um die gleiche Menge
[Wa]sserstoff in der Chlorwasserstoffsäure zu ersetzen. Es sind
[e]s daher aequivalente Mengen. Etwas Anderes ist es aber
[mit] dem Molekül dieser Chlorüre, das des Platinchlorids ist
[wah]rscheinlich:

$$(ClPt^1/_2, ClPt^1/_2) = PtCl_2$$

[od]er:

$$(Clpt, Clpt),$$

[da] man stets diese Menge in eine Verbindung eingehen sieht.
[Eb]en so scheint das Molekül des Quecksilberchlorids zu sein:

$$(Clhg, Clhg) = Cl_2hg_2.$$

Denn es ist stets diese Quantität Quecksilberchlorid oder
[ei]n Multiplum von 2 oder 3, die sich mit den organischen Ba-
[se]n verbindet.

Diese ausserordentliche Verschiedenheit in der Molekular-
[co]nstitution der Salze einer Säure gestattet nicht, zu entscheiden,
[ob] eine Säure einbasisch oder zweibasisch ist, d. h. ob das
[Mo]lekül derselben ein oder zwei Atome basischen Wasserstoffs
[en]thält, wenn man allein die Zahl und die Zusammensetzung
[de]r Salze, die durch die Säure mit *einer* Base gebildet werden,
[in] Betracht zieht. Nachdem die Analye beendigt ist, liegt die
[Sc]hwierigkeit darin zu zeigen, *ob das Molekül der sauren*
[Sa]lze aus dem Molekül der Säure gebildet ist, das zum Theil
[se]inen Wasserstoff gegen Metall ausgetauscht hat, oder ob
[es] durch Nebeneinanderlegung des Moleküls der Säure neben
[da]s Molekül des Neutralsalzes gebildet worden ist.

Dreibasische Säuren, d. h. Säuren, in deren Molekül man
[dr]ei Atome basischen Wasserstoffs enthalten glaubt, nimmt man,
[au]sgenommen *die Phosphorsäure*, nur in geringer Anzahl an.

Man rechnet zu denselben die Citronensäure, die
säure u. s. w.

Aus der Definition der dreibasischen Säuren folgt
dass sie mit einer Base drei Salze bilden können:

PO_4H_3 Phosphorsäure

PO_4K_3 }
PO_4K_2H } Phosphorsaure Kalisalze.
$PO_4K\,H_2$ }

Da nach der von uns angenommenen Einheit
küls $(H_2O)H$ das Wasserstoffatom, O das Sauerstoffatom
(diese Atome sind untheilbar), so bezeichnet PO_4H_3 di
kleinste Menge Phosphorsäure, d. h. ihr Molekül. D
selben drei Aequivalente Wasserstoff gegen Metall au
werden können, so sieht man sogleich, dass die Phos
dreibasisch ist. In diesem Falle führt die Untheilb
Formel von selbst auf die Basicität. Später werde ic
Theilbarkeit der Formeln wieder zurückkommen.

Von den *vierbasischen Säuren* ist mir nur die vo
mann und Henneberg beschriebene Phosphorsäure
Diese Chemiker führen folgende Kupfer- und Natrium

$$P_2O_7(cu_3Na)$$
$$P_2O_7(cu_2Na_2)$$
$$P_2O_7(cu\,Na_3).$$

Die Zusammensetzung der von Schwarzenbe
sirten Salze:

$$P_2O_7(K_4)$$
$$P_2O_7(K_2H_2)$$
$$P_2O_7(K_2HAm)$$

führt zu denselben Schlüssen.

Die Bemerkungen, die ich aber in Bezug auf die
der Constitution der Salze angeführt habe, lassen sich
auf die Salze der drei- und vierbasischen Säuren anw

3.

Bildung der Anhydride. Wir sahen so eben,
Anzahl der Salze, die mit einer Säure und derselben
halten wird, nicht entscheiden kann, ob eine Säure
oder mehrbasisch ist, da bei dieser Entscheidung die I
Molekularconstitution in Betracht kommt, die durch d

periment nicht gelöst werden kann. Es lässt sich jedoch in meisten Fällen sagen, dass eine einbasische Säure nur ein tralsalz; eine zweibasische Säure ein Neutralsalz und ein res Salz; eine dreibasische Säure ein Neutralsalz und zwei re Salze bildet.

Da diese Regel aber nicht absolut ist, so kann die Anzahl r Salze nicht über die Basicität der Säuren entscheiden.

Ein Gleiches lässt sich auch von der Bildung der Anhydride der wasserfreien Säuren sagen. Es giebt in der That Säuren, ie in Folge ihrer Zusammensetzung keine wasserfreie Säure fern können, solche Säuren sind z. B. die Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure; die Eigenschaft, Anhydride zu bilden, kann demnach nicht als Kriterium gelten.

Es giebt jedoch einen ziemlich markirten Unterschied zwischen den sauerstoffhaltigen Säuren, die fähig sind, Anhydride zu geben und denjenigen, denen diese Eigenschaft abgeht und es scheint, als ob hauptsächlich die zweibasischen Säuren die Eigenschaft hätten, die Elemente des Wassers zu eliminiren und Anhydride zu bilden. Man sieht übrigens leicht, dass, da das Molekül der zweibasischen Säuren H_2 enthält, ein solches Molekül H_2O ausscheiden kann, und dass diese Wasserausscheidung leichter vor sich gehen muss als in den einbasischen Säuren, deren Molekül nur ein Atom basischen Wasserstoffs enthält, da in dem letzteren Falle zur Ausscheidung des Wassers zwei Moleküle erforderlich sind:

		Anhydride.
zweibasische Säure	$SO_4H_2 - H_2O =$	SO_3
einbasische Säure	$2NO_3H - H_2O =$	N_2O_5.

Da das Wasser zweibasisch ist, so möchte es auf den ersten Anblick scheinen, als ob jede Säure, die durch die Verbindung eines Moleküls Wasser mit einem Molekül Anhydrid entsteht, gleichfalls zweibasisch sein müsse, dass die Salpetersäure, welche durch die Verbindung von $H_2O + N_2O_5$ eben so zweibasisch sei wie die Schwefelsäure $SO_3 + H_2O$. Ein solcher Schluss wäre aber ein irriger, denn nichts beweist, dass ein Molekül Wasser bei seiner Verbindung mit einem Molekül Anhydrid N_2O_5 nur *ein* Molekül Salpetersäure erzeuge. Es kann im Gegentheil sehr leicht der Fall sein, dass durch diese Verbindung der beiden Moleküle *zwei* neue Moleküle gebildet werden:

$$N_2O_5 + H_2O = NO_3H + NO_3H;$$

hat die Schwefelsäure ein zweibasiches Molekül, so findet die Verbindung, durch welche diese Säure entsteht augenscheinlich zwischen zwei Molekülen statt, die sich zu einem einzigen vereinigen:

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Phosphorsäure dreibasisch sei und dass ihr Molekül folglich drei Atome basischen Wasserstoff enthalte: PO_4H_3. Da aber das Molekül des Phosphorsäureanhydrids P_2O_5 enthält, so sieht man, dass die Umwandlung dieses Anhydrids in Phosphorsäure eben so wie bei dem Salpetersäureanhydrid zur Bildung von zwei Molekülen Säure Veranlassung giebt.

Um jedoch streng bei der Wahrheit zu bleiben, muss man sagen, dass das, was wir wasserfreie Phosphorsäure nennen, in der That wasserfreie ***Metaphosphorsäure*** ist und dass die Metaphosphorsäure die eigentliche wasserfreie Phosphorsäure ist:

$$\underbrace{PO_4H_3}_{\text{Phosphorsäure.}}-H_2O = \underbrace{PO_3H}_{\text{Metaphosphorsäure}}$$

$$2PO_3H-H_2O = P_2O_5.$$

Wäre der Körper PO_5H anstatt sauer zu sein, indifferent, so würde er von allen Chemikern wasserfreie Phosphorsäure genannt worden sein.

Daraus folgt, dass wenig complexe Verbindungen wie die Mineralsäuren mehr oder weniger leicht die Elemente des Wassers verlieren um Anhydride zu erzeugen, und dass die letzteren in Berührung mit Wasser wieder die frühern Säuren regeneriren. Diese Uebergänge sind oft so schnell, dass die Chemiker die Mineralsäuren nicht von ihren Anhydriden unterscheiden. Etwas Anderes ist es bei den organischen Säuren, deren Anhydride ganz verschiedene Eigenschaften haben und ein mehr oder minder lange Zeit fortgesetztes Behandeln mit Wasser erfordern; solche Körper sind z. B. die Anhydride der Weinsäure, Camphersäure u. s. w. Oefters sind diese Anhydride weniger löslich als ihre Säuren und selbst zuweilen im Wasser unlöslich.

Es giebt eine Klasse organischer Säuren, die noch nicht in Anhydride übergeführt worden sind; es ist diess die Klasse der *flüchtigen* mit der Essigsäure und der Benzoësäure homologen

uren und überhaupt die flüchtigen organischen Säuren mit
'ei oder drei Atomen Sauerstoff (vier oder sechs Atome nach
r allgemein gebräuchlichen Bezeichnungsweise). Ich halte
›se Säuren für einbasisch und glaube, dass sie deshalb,
il sie in ihrem Molekül nur ein Atom basischen Wasser-
ff enthalten, nicht in Anhydride übergehen können. Die
ıeisensäure CH_2O_2 kann allerdings Wasser H_2O eliminiren
d Kohlenoxyd geben. Welcher Unterschied aber zwischen diesem
hydrid und den sogenannten wasserfreien Säuren.

Ist es gestattet, aus dem letzterwähnten Factum einen all-
neinen Schluss zu ziehen, so möchte ich sagen, dass das
lekül der einbasischen organischen Säuren durch die Elimi-
ion von H_2O, keine wasserfreie Säure (die durch Fixation der
mente des Wassers die ursprüngliche Säure regenerirt) giebt,
hrend das Molekül der zweibasischen organischen Säuren
rch Ausscheidung von H_2O wasserfreie Säuren erzeugt.

4.

Theilbarkeit der Formeln. Nimmt man als Einheit des
)leküls (H_2O) an, auf welche man die andern Moleküle be-
:ht, so drücken H und O die Atome des Wasserstoffs und
ıuerstoffs, d. h. die kleinste Quantität Wasserstoff und Sauer-
)ff aus, die in ein Molekül eintreten können. Daraus geht
rvor, dass die *Formeln, welche die Moleküle,* (und nicht die
quivalente) *ausdrücken,* nur ein Multiplum von H und von O,
emals aber ein Bruchtheil dieser Quantitäten ausdrücken können.

Wenn wir ferner annehmen, dass das Molekül des Ammo-
aks NH_3 und das der Kohlensäure CO_2 enthält, so folgt daraus,
ss die Formeln aller organischen Verbindungen nur C und N
er ein Multiplum dieser Mengen, niemals aber ein Bruchtheil
thalten können, da C und N in unserer Hypothese 1 Atom
)hlenstoff und 1 Atom Stickstoff repräsentiren.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass man in vielen Fällen da-
ırch, dass die Formel theilbar ist oder nicht, entscheiden kann,
ı eine Säure einbasisch oder zweibasisch ist.

Beispiel. Die Itakonsäure giebt bei der Analyse die Ver-
ıltnisse: 5 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff, 4 At. Sauer-
off $= C_5H_6O_4$ oder ein Multiplum dieser Formel. Der Ver-
ıch zeigt, dass in der Formel $C_5H_6O_4$, welche in Folge der

hat die ... nicht dividirbar ist, H_2
Verbindun... demnach ist die Itakonsäure
zwischen ... könnte sie auch allerdings
einigen: ... wenn es überhaupt sechsba-
... dieselbe aber nicht einbasisch.
... basischen Wasserstoff

Man ... nach Belieben bald das eine
basisch ... Metall, bald beide ersetzen
Wasse... die Bedingungen realisiren, die
phors... Trennung nothwendig sind.
wandlu... den Einwand machen, dass die
dem ... Wasser HO und nicht H_2O schreiben
Säure ... auf die Itakonsäure zu einem
... diese Säure für eine einbasische

sag...
in d...
Meh...

... hervor, dass das Wassermolekül,
... der Moleküle als Einheit dient,
... Wasserstoff und nicht eins enthält, da
... Wasser die Hälfte oder die Gesammt-
... durch Metall ersetzen kann und ich
... die Hälfte eines Atomes begreifen kann.
... das Molekül des freien Wasserstoffs
... Atome enthalten, wenn man die Existenz
... der Alkoholradikale in Betracht zieht,
... Wasserstoffe verhalten, wie der Alkohol
... Wasser*).

... weder aus der Aethyl- noch aus der
... sind durch die letzten Arbeiten von
... und Hofmann so evident geworden,
... Chemiker anfangen, das Wasser mit

... in einer Notiz von Brodie**)

... S. 359.
... Soc. Vol. III, p. 4.

H	H	Wasserstoff	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Wasser.
C_4H_5,	H	Aethylhydrür	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Alkohol.
C_4H_5,	C_4H_5	Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	Aether.
C_4H_5,	C_2H_3	Aethylmethyl (unbek.)	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	Methyläthyloxyd.
C_4H_5,	$C_{10}H_{11}$	Aethylamyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$	Amyläthyloxyd.

Der Alkohol ist also nicht mehr Aethyloxydhydrat! Brodie ist genöthigt, die Formel des Wassers zu verdoppeln, um die so augenscheinlichen Analogien zwischen Wasser, Alkohol und Aether auszudrücken, welche mit dem Wasser eben so gut homolog sind, als man die Basen von Wurtz und Hofmann für homolog mit dem Ammoniak betrachtet. Erinnert sich aber Brodie nicht, dass er genau das thut, was ich schon vor zehn Jahren vorgeschlagen habe*)? Später habe ich es für einfacher gefunden, die alte Formel des Wassers

$$H_2O$$

beizubehalten und die Formeln weniger gebräuchlicher Körper zu halbiren, anstatt die Formel des Wassers zu verdoppeln, um die Formeln minder häufiger Körper aufrecht zu erhalten.

Da Brodie in meine Ideen eingegangen ist, so glaube ich auch, dass er meine Bezeichnungsweise annehmen wird; Williamson ist ihm schon vorangegangen**).

5.

Dampfvolumen. Die Formel des Wassers

$$H_2O,$$

durch welche ich die Einheit des Moleküls ausdrücke, hat bekanntlich den Vorzug, dass sie das Verhältniss der Volumina, in welcher sich Wasserstoff und Sauerstoff mit einander zu Wasser vereinigen, ausdrückt. Zwei Volumen Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff sind nach dieser Bezeichnungsweise synonym mit zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff.

---

*) Dies. Journ. XXX, 6.
**) Dies. Journ. LII, 336.

Eben so verhält es sich auch mit den Formeln, welche das Molekül des Ammoniaks NH_3 und das der Kohlensäure CO_2 ausdrücken, welche beide Körper als Endproducte aller organischen Substanzen auftreten. Dasselbe gilt auch von der Formel H_2, die das Molekül des freien Wasserstoffs ausdrückt.

Bei dieser Bezeichnung der Moleküle entsprechen:

$$\left.\begin{array}{l} H_2O \\ NH_3 \\ CO_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \text{zwei Volumen Gas.}$$

Es entsteht nun die Frage, ob die beiden Volumen stets mit dem Molekül synonym sind. Den Regeln der Logik zufolge ist diese Synonymie nicht nothwendig, denn die Moleküle, d. h. die Atomgruppen sind theilbar, sie können sich in zwei oder mehrere neue Gruppen oder Moleküle spalten, eben so wie zwei oder mehrere Moleküle sich zu einem einzigen Molekül vereinigen können. Es können also zwei Volumen (ein Molekül) sich mit zwei anderen Volumen (einem andern Molekül) verbinden, um vier Volumen (ein drittes Molekül) zu bilden. Eben so können zwei Volumen (ein Molekül) sich spalten in ein Volumen (ein anderes Molekül) und ein Volumen (ein drittes Molekül) u. s. w. Es giebt also Moleküle zu 1, 2 und 4 Volumen, eben so wie es Moleküle zu $^1/_2$, $^2/_3$ und $^1/_4$ Volumen giebt.

Der Versuch ist diesen Schlüssen nicht ungünstig. Ist das Molekül des Phosphorchlorürs PCl_3 = zwei Volumen, so ist das des Chlorids PCl_5 = vier Volumen und das des Oxychlorids PCl_3O = vier Volumen. Die Untheilbarkeit dieser Formeln, in denen P, Cl, O Atome des Phosphors, Chlors und Sauerstoffs ausdrücken, zeigt die Ungleichheit der Volumen der Moleküle dieser Chlorverbindungen des Phosphors an.

Ist ferner das Molekül des Ammoniaks NH_3 = zwei Volumen und das der Chlorwasserstoffsäure ClH = zwei Volumen, so ist das Molekül des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks = vier Volumen. Also auch hier finden wir eine Ungleichheit der Volumen der Moleküle.

Aus Vorstehendem glaube ich schliessen zu dürfen, *dass die Basicität der Säuren nicht aus ihrem Volumen in erkannt werden kann*, d. h. dass wenn das Molekül einer zweibasischen Säure

$$H_2O$$

zwei Volumen entspricht, daraus nicht folgt, dass alle zweibasischen Säuren derselben Anzahl, d. h. zwei Volumen entsprächen. Ich nehme z. B. an, dass die Schwefelsäure

$$SO_4H_2$$

eine zweibasische sei und dennoch entspricht den Versuchen Bineau's zufolge, diese Formel vier Volumen Dampf.

Man ist vielleicht erstaunt, mich diese Behauptung aussprechen zu hören, da ich stets empfohlen habe und noch heutzutage empfehle in der organischen Chemie eine regelmässige Bezeichnung anzuwenden und alle flüchtigen Körper durch dieselbe Anzahl von Volumen, durch zwei oder durch vier zu repräsentiren. Diejenigen, welche darin Widerspruch zu finden glauben, vergessen, dass ich das vorstehende Princip niemals als eine Wahrheit aufgestellt habe, die sich auf die Moleküle bezöge, sondern nur als eine Bedingung, die zur Erlangung der Kenntniss gewisser Gesetze oder gewisser Beziehungen unerlässlich sei, welche sonst bei einer willkürlichen Bezeichnung, die sich nur auf specielle Fälle bezieht, der Aufmerksamkeit des Forschers entgehen würde; sie vergessen ferner, dass es dreierlei chemische Formeln giebt, die leider bei dem unvollkommenen Zustande unserer Wissenschaft, mit einander verwechselt werden, nämlich Formeln der einfachen Verhältnisse, Formeln der Aequivalente und Formeln der Atome oder Moleküle. Wenn man bei einzelnen Körpern wie bei gewissen Kohlenwasserstoffen, deren chemischer Character nicht deutlich ausgeprägt ist und deren Anologa man nicht kennt, nur die Dampfdichte als Basis für die Bezeichnung hat, so begreife ich nicht, warum man bald zwei, bald vier Volumen nimmt. Möge man mir entgegnen, die Moleküle von Kohlenwasserstoffen einer bestimmten Reihe müssten, da die Kohlenwasserstoffe diese oder jene Eigenschaften oder Affinitäten besässen, durch vier Volumina ausgedrückt werden, das Molekül anderer durch zwei, so repräsentirt die verschiedene Zahl der Volumen die Moleküle dieser Kohlenwasserstoffe, wenn die des Wassers H_2O ist; ich würde diese Bezeichnung annehmen, wenn man mir zugleich die Beweise dieser Unterschiede bringt. Im entgegengesetzten Falle verstehe ich nur Formeln einfacher Verhältnisse, welche Formeln das Aequivalent werden, sobald man Substitutionsfälle nachgewiesen hat, in welchen ein

Kohlenwasserstoff einen anderen verdrängt hat und den Platz des letzteren einnimmt; welche ferner in Formeln der Atome und Aequivalente übergehen, wenn man sich durch Analogie, durch Vergleichungen, durch das Studium der Metamorphosen, bei denen der Kohlenwasserstoff vorkommt, überzeugt haben wird, dass sie wirklich die möglich kleinste Menge Kohlenwasserstoff ausdrücken, der an diesen Reactionen theilnimmt. Drei Viertel unserer chemischen Formeln sind nur einfache Formeln der Beziehungen, die nur durch aufmerksames Studium der organischen Reihen in Molekularformeln umgewandelt werden können.

Es ist längst bekannt, dass der Alkohol C_2H_6O = 2 Volumen oder $C_4H_{12}O_2$ = 4 Volumen; der Aether $C_4H_{10}O$ = 2 Volumen oder $C_8H_{20}O_2$ = 4 Volumen enthält.

Lange Zeit hindurch glaubte man auch, dass das Molekül des Alkohols $C_4H_{12}O_2$ = 4 Volumen, das des Aethers $C_4H_{10}O$ = 2 Volumen sei. Jetzt fängt man aber an einzusehen, dass die Moleküle beider Körper dasselbe Volumen wie das Wasser haben; dass das Molekül des Alkohols nur ein Wassermolekül ist, in welchem das Atom Wasserstoff durch eine Atomgruppe (Aethyl) ersetzt ist, der Aether aber Wasser, in welchem beide Wasserstoffatome durch dieselbe Atomgruppe ersetzt worden sind. Früher hatte man für den Alkohol und Aether nur Formeln, welche Verhältnisse ausdrückten, heutzutage hat man ihre Moleküle (obgleich ich nicht behaupte, dass man die Gruppirung der Atome in dem Molekül wisse).

Um auf die Gleichförmigkeit der Bezeichnung der Volumen zurückzukommen, wiederhole ich nochmals: Ehe man die Moleküle auszudrücken vorgiebt, muss man damit beginnen, alle organischen Körper zu 2 oder 4 Volumen zu bezeichnen, um einfache Beziehungsformeln zu erhalten, deren Vergleichung später mit demselben Rechte wie die Vergleichung der Aequivalente der Säuren oder Alkalien dazu dienen wird, Molekularformeln aufzustellen.

Zwei Moleküle können mit einander aequivalent sein, ohne dasselbe Volumen zu besitzen: H_2S = zwei Volumen ist das Aequivalent von SH_2O_4 = 4 Volumen, d. h. beide sättigen *dieselbe* Menge Kali oder Bleioxyd.

Zwei Moleküle können dasselbe Volumen haben, ohne mit einander aequivalent zu sein: H_2S = 2 Volumen nicht aequivalent mit ClH = 2 Volumen.

Man kann allerdings sagen, dass stets sehr einfache Beziehungen zwischen den Volumen, Aequivalenten und Molekülen stattfinden. Wenn man daher diese drei Bezeichnungen, wie es allgemein der Fall ist, mit einander verwechselt, so irrt man sich nur darin, dass man ein Molekül für zwei, ein halbes Molekül für eins nimmt.

Die Volumina geben uns ein Element der Bestimmung, welches vor den Aequivalenten den Vorzug hat, dass es auch auf Körper von sehr verschiedener Natur angewendet werden kann, während die Aequivalente immer eine Analogie in den Functionen der zu vergleichenden Körper voraussetzen. Man kann die Volumen der Säuren, der Alkaloïde, der Kohlenwasserstoffe mit einander vergleichen; es sind aber nur die Aequivalente der Säuren unter sich, die Aequivalente der Alkaloïde unter sich und die der Kohlenwasserstoffe unter sich vergleichbar; es können also nur die Aequivalente solcher Körper verglichen werden, die sich gegenseitig ersetzen können.

In der organischen Chemie, in welcher die Functionen eine so grosse Verschiedenheit darbieten, liefert die Vergleichung der Volumen sehr werthvolle Anhaltepunkte. Aus Mangel an Analogien und Reactionen lässt sich aber nicht das Aequivalent eines Körpers durch Beziehung auf einen andern ähnlichen Körper bestimmen. Diese Vergleichung ist vorzüglich von Nutzen, wenn man solche Körper mit einander gruppirt, welche Aehnlichkeit mit einander haben und welche von einander abgeleitet werden können. Eine reguläre Bezeichnung führt auf Gesetze, auf allgemeine Regeln.

Ich führe beispielsweise die Ammoniaksalze an. Es ist die Dichte der vier folgenden Salze bestimmt worden:

$\frac{ClH,\ NH_3}{2}$ Chlorwasserstoff-Ammoniak = 2 Volumen.

$\frac{H_2S,\ NH_3}{2}$ Schwefelwasserstoff-Ammoniak = 2 Volumen.

$\frac{CHN,\ NH_3}{2}$ Cyanwasserstoff-Ammoniak = 2 Volumen.

$CO_2NH_3 . NH_3$ Carbamins. Ammoniak (Carbonatammon.) = 2 Volumen.

Die Formeln des freien Ammoniaks NH_3 und der Säuren CH, H_2S, CHN werden durch zwei Volumen repräsentirt (der Analogie wegen lässt sich annehmen, dass die Formel der Carbaminsäure ebenfalls zwei Volumen entspricht). Wenn diese Formeln das Molekül des Ammoniaks und der angegebenen Säuren ausdrücken, so ist es klar, dass, da die Atome H, N u. s. w. nicht theilbar sind, das Molekül des Ammoniaksalzes einer zwei- oder einbasischen Säure, sich durch einfache Nebeneinanderlegung und nicht durch Condensation von einem Molekül Ammoniak mit einem Molekül Säure bildet. 2 Volum. + 2 Volumen geben demnach 4 Volumen.

Die folgenden Formeln repräsentiren folglich die Moleküle der angeführten Ammoniaksalze:

$$\left.\begin{array}{ll} H\,Cl, & NH_3 \\ H_2S, & NH_3 \\ CH\,N, & NH_3 \\ CO_2NH_3, & NH_3 \end{array}\right\} = 4 \text{ Volumen.}$$

Diese Formeln sind unter sich aequivalent, beziehen sich auf die nämliche Menge Ammoniak und entsprechen denselben Volumen.

Darf man nun aus dem Vorstehenden schliessen, dass die Moleküle aller Körper, deren chemische Functionen sich gleichen, auch aequivalent sind und das nämliche Volumen besitzen, wie es bei den Ammoniaksalzen der Fall ist? Ich glaube diess nicht, denn es giebt jedenfalls Stufen in der Aehnlichkeit und ohne Zweifel, wie es einbasische Säuren giebt, deren Molekül zwei Volumen entspricht, so kann es eben so gut einbasische Säuren geben, deren Molekül vier Volumen entspricht. In Bezug auf die Charactere wird aber mehr Aehnlichkeit bei den einbasischen Molekülen von gleichem Volumen als bei einbasischen Molekülen von verschiedenem Volumen stattfinden. Ich wiederhole es, es giebt Abstufungen in der chemischen Aehnlichkeit der Körper und nur die Moleküle von vollkommner Aehnlichkeit wie die Homologen sind zu gleicher Zeit aequivalent und haben dasselbe Volumen.

Aber ist nur der Dampf von einer sehr geringen Anzahl ...säuren gewogen worden:

$$\left.\begin{array}{l} H_2O \\ H_2S \\ H_2Se \\ H\,Cl \\ H\,Br \\ H\,J \\ S\tfrac{1}{2}HO_2 \end{array}\right\}\ 2\ \text{Volumen.}$$

Diese Formeln sind nicht immer aequivalent, denn es giebt ren, die zwei, andere, die nur 1 Atom basischen Wasserstoff thalten.

Diese Formeln drücken wahrscheinlich bis auf die letzte ; Moleküle aus, denn diese letztere enthält nur $^1/_2$ Atom hwefel, wenn es feststeht, dass H_2S, welche Verbindung dem asser entspricht, an der Stelle des Sauerstoffs 1 Atom Schwe- enthält.

Die organischen Säuren, deren Dichte bestimmt worden ist 'ie Benzoesäure, Essigsäure, Ameisensäure, Cyanwasserstoff- ure) enthalten sämmtlich 1 Atom basischen Wasserstoff, wenn : Molekül zwei Volumen entspricht.

Die Schwefelsäure ist daher bis jetzt die einzige Säure, de- n Molekül nicht durch zwei Volumen ausgedrückt werden nn. Unter allen Säuren, sowohl mineralischen als organi- hen Säuren, deren Dampfdichte bestimmt worden ist, ist sie ; einzige, welche ein Anhydrid geben kann, und es ist nicht wahrscheinlich, dass alle organischen Säuren, welche für zwei- sische gehalten werden und Anhydride liefern, sich eben so rhalten.

Es findet überdiess eine merkwürdige Beziehung zwischen m Volumen der Schwefelsäure und dem der obenerwähnten nmoniaksalze statt:

$$\begin{array}{ccccc} H_2O & + & SO_3 & = & SO_4H_2 \\ 2\,\text{Vol.} & & 2\,\text{Vol.} & & 4\,\text{Vol.} \\ HCl & + & NH_3 & = & ClNH_4 \\ 2\,\text{Vol.} & & 2\,\text{Vol.} & & 4\,\text{Vol.} \end{array}$$

Das Chlorwasserstoff-Ammoniak kann als die Säure des 'pus

$$ClNH_3(H)$$

trachtet werden, welche ihren Wasserstoff gegen ein Metall sgetauscht hat; die zahlreichen ammoniakalischen Chlormetalle *id in der That nichts* anderes als Salze dieser Säure, welche

durch die Verbindung eines schon sauren Moleküls (HCl) mit einem anderen Molekül (NH_3) gebildet worden sind. Eben so entsteht die Schwefelsäure durch die Vereinigung eines schon sauren Moleküls (H_2O) mit einem andern (SO_3).

Demzufolge möchte es scheinen, als ob die Anomalie des Volumens der Schwefelsäure vielmehr ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes ist, welchem diejenigen Säuren unterworfen sind, welche durch die directe Verbindung schon saurer einbasischer oder zweibasischer Moleküle mit anderen nicht sauren Molekülen entstehen.

Abgesehen von diesem eigenthümlichen Falle kann die Bestimmung der Dampfdichte der Säure zuweilen angeben, ob ihr Molekül einbasisch oder zweibasich ist.

6.

Entstehung der Amide und Aether. Ein ausgezeichnetes Mittel, die Basicität der Säuren zu erkennen haben wir in der Zusammensetzung und der Natur ihrer Amide und Aether.

Es giebt bekanntlich saure Amide und saure Aether, welche Basen sättigen können; die constante Beziehung zwischen der Basicität der Amid- oder Aethersäuren und der Basicität der einfachen Säuren, welchen die ersteren entsprechen, giebt diesem Kennzeichen den Werth eines mathematischen Beweises.

Wir betrachten zuerst die Amide. Die Zusammensetzung der Ammoniaksalze aller Säuren, wird, unabhängig von der Basicität der Säuren, stets ausgedrückt durch ein Molekül Säure, plus 1, 2 und 3 Molekülen Ammoniak.

Ammoniaksalze.

Einbasische Säuren	Neutralsalz. 1 Molekül Säure, das basisches $H + NH_3$ enthält.
Zweibasische Säuren	1. *Saures Salz,* 1 Molekül Säure enthaltend basisches $H_2 + NH_3$.
	2. *Neutralsalz,* 1 Molekül Säure, enthaltend basisches $H_2 + 2NH_3$.
Dreibasische Säuren	1. *Saures Salz,* 1 Molekül Säure enthaltend basisches $H_3 + NH_3$.
	2. *Saures Salz,* 1 Molekül Säure enthaltend basisches $H_3 + 2NH_3$.
	3. *Neutral. Salz,* 1 Molekül Säure enthaltend basisches $H_3 + NH_3$.

Einem jeden Ammoniaksalz entspricht ein Amid, das H_2O weniger enthält:

Amide.

Einbas. Säuren { *Neutrales Amid.* Neutrl. Ammoniaksalz — H_2O.

Zweibas. Säuren { 1. *Saures Amid.* Saures Ammoniaksalz — H_2O.
2. *Neutral. Amid.* Neut. Ammoniaksalz mit 2 Ammon. — $2H_2O$.

Dreibas. Säuren { 1. *Saures Amid.* Ammoniaksalz mit 2 Ammon. — H_2O.
2. *Saures Amid.* Ammoniaksalz mit 2 Ammon. — $2H_2O$.
3. *Neutral. Amid.* Ammoniaksalz mit 3 Ammon. — $3H_2O$.

Abgesehen von den Nitrilen und Imiden, welche durch neue Elimination von Wasser aus einigen der vorstehenden Amide entstehen, sieht man, *dass jedem neutralen Ammoniaksalz ein neutrales Amid, jedem sauren Ammoniaksalz ein saures Amid entspricht.* Repräsentiren AcH, AcH_2, AcH_3 die Moleküle der ein-, zwei- und dreibasischen Säuren, so hat man:

Einbasische Säuren.

$AcH, NH_3 - H_2O$ = Neutrales Amid.

Zweibasische Säuren.

$Ac\begin{cases}H, NH_3 - H_2O\\H\end{cases}$ = Saur. Amid mit bas. H.

$Ac\begin{cases}H, NH_3 - H_2O\\H, NH_3 - H_2O\end{cases}$ Neutr. Amid.

Dreibasische Säuren.

$Ac\begin{cases}H, NH_3 - H_2O\\H\\H\end{cases}$ Saures Amid mit bas. H_2

$Ac\begin{cases}H, NH_3 - H_2O\\H, NH_3 - H_2O\\H\end{cases}$ Saures Amid mit bas. H.

$Ac\begin{cases}H, NH_3, H_2O\\H, NH_3, H_2O\\H, NH_3, H_2O\end{cases}$ Neutrl. Amid.

Eine Aminsäure enthält eben so viel basischen Wasserstoff, als das entsprechende saure Ammoniaksalz; da nun ein saures Ammoniaksalz stets einer zwei- oder dreibasischen Säure entspricht, so lässt sich aus den vorstehenden Beziehungen der Schluss ziehen, dass *eine einbasische Säure keine Aminsäure giebt.*

So erhält man mit der Salpetersäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. keine Aminsäuren, während uns Schwefelsäure, Camphersäure, Oxalsäure u. s. w. Aminsäuren liefern.

Die Zusammensetzung der Aether ist der der Amide ganz ähnlich, und man braucht nur in der vorstehenden Tabelle anstatt des Moleküls NH_3 das Molekül des Alkohols C_2H_6O zu setzen:

A e t h e r.

Einbasische Säuren.

$AcH, C_2H_6O - H_2O$ = Neutr. Aether.

Zweibasische Säuren.

$Ac \begin{cases} H, C_2H_6O - H_2O \\ H \end{cases}$ Aethersäure mit basischem H.

$Ac \begin{cases} H, C_2H_6O - H_2O \\ H, C_2H_6O - H_2O \end{cases}$ Neutr. Aether.

Dreibasische Säuren.

$Ac \begin{cases} H, C_2H_6O - H_2O \\ H \\ H \end{cases}$ Aethersäure mit bas. H_2

$Ac \begin{cases} H, C_2H_6O - H_2O \\ H, C_2H_6O - H_2O \\ H \end{cases}$ Aethersäure mit bas. H.

$Ac \begin{cases} H, C_2H_6O - H_2O \\ H, C_2H_6O - H_2O \\ H, C_2H_6O - H_2O \end{cases}$ Neutral. Aether.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die *Aethersäure eben so viel basischen Wasserstoff enthält, als das entsprechende saure Ammoniaksalz.* Ebenso wie es bei den Amiden der Fall ist, geben *die einbasischen Säuren keine Aethersäuren.*

Bei der Betrachtung der Volumen der Aether, findet man ebenfalls merkwürdige Beziehungen. So findet man, dass *unter*

demselben Volumen und sonst gleichen Bedingungen, die Aether bald einmal, bald zweimal die Elemente des Alkohols enthalten und dass diese Zusammensetzung mit den andern Eigenschaften der Säuren, welchen diese Aether entsprechen, in Beziehung steht. Repräsentirt man z. B. alle Aether durch 2 Volumen Dampf, so findet man, dass die neutralen Aether, welche unter diesem Volumen, zweimal die Elemente des Alkohols C_2H_6O enthalten, die denjenigen Säuren entsprechenden sind, die Aminsäuren oder Aethersäuren liefern können; dass ferner die neutralen Aether, welche unter diesem Volumen nur einmal die Elemente des Alkohols enthalten, zugleich auch diejenigen sind, welchen die Fähigkeit Aethersäuren und Amidsäuren zu bilden, abgeht. *Die neutralen Monoalkoholäther entsprechen also den einbasischen, die Bialkoholäther den zweibasischen Säuren.*

Diese Beziehungen sind so deutlich, dass es in der That zu verwundern ist, wie so viele Chemiker die Schwefelsäure, die Oxalsäure und die Kohlensäure zu den einbasischen Säuren rechnen. Abgesehen von den Aethersäuren und Aminsäuren giebt es keine absolute Regel, um die Basicität zu erkennen, denn wir haben weiter oben gesehen, dass die Zahl der durch eine Säure gebildeten Salze, die Bildung der Anhydride und die Volumina der Säuren in Dampfform nicht immer sichere Anhaltepunkte geben, während umgekehrt ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den Säuren, die Monoalkoholäther und denjenigen, die Bialkoholäther liefern zu bemerken ist.

Die Basicität der Säuren wird an mehrern Charakteren erkannt, die, obgleich nicht absolut, doch in den meisten Fällen hinlänglich scharf sind.

Eine *einbasische Säure* giebt durch doppelte Zersetzung keine sauren Salze, sie bildet nur Ammoniaksalz, einen neutralen Monoalkoholäther, ein einziges neutrales Monoamid (*une seule amide neutre monoamidée*). Die ohne Zersetzung flüchtigen organischen Säuren sind im Allgemeinen einbasisch. Die Formel, welche ihr Molekül ausdrückt, entspricht zwei Volumen, wenn die des Wassers H_2O ist.

Die *zweibasischen Säuren* können mit einem Metall zwei Salze, ein saures und ein neutrales geben; mit Ammoniak ein

saures und ein neutrales Salz, eine Aminsäure und ein neutrales Biamid (*amide neutre biamidée*); mit den Alkoholen eine Aethersäure und einen neutralen Bialkoholäther. Das Molekül der sauerstoffhaltigen zweibasischen Säuren kann H_2O eliminiren und sich in Anhydrid umwandeln.

Die *dreibasischen Säuren* können mit demselben Metalle drei Salze, zwei saure Salze und ein neutrales Salz bilden; mit dem Ammoniak und den organischen Basen drei Salze und drei Amide; mit dem Alkohol drei Aether, von welchen der eine ein neutraler Trialkoholäther ist, während die beiden andern saure Aether sind.

LXX.

Ueber das Verhalten des Wassers gegen Säuren im Allgemeinen, und über das gegen Kohlensäure in kohlensauren Salzen insbesondere.

Von

H. Rose,

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Das Wasser tritt nicht nur gegen schwache Basen als Base auf, sondern kann auch als Säure wirken und schwache Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen austreiben. Daher ist das Gesetz, dass bei der Zersetzung von zwei aufgelösten neutralen Salzen die Neutralität nicht geändert wird, nicht gültig, wenn eine der Säuren der beiden Salze zu den sehr schwachen gehört. Denn in diesem Falle tritt das Wasser als Säure auf, und treibt einen Theil der schwachen Säure aus und verbindet sich mit dem Theil der Base, welcher die Säure verloren hat, zu einem Hydrate, in welchem das Wasser der electronegative Bestandtheil ist. Es wird gewöhnlich um so mehr von der schwachen Säure ausgetrieben, je mehr das Wasser als chemische Masse wirken kann, das heisst in je grösseren Mengen es angewandt wird, und in manchen Fällen kann durch eine sehr grosse Menge des Wassers die ganze Menge der Säure ausge-

schieden werden. Sehr häufig aber bildet sich durch die Verwandtschaft des entstandenen Hydrats der Base und der Verbindung derselben mit der schwachen Säure eine Verbindung von einer gewissen Beständigkeit, welche durch mehr Wasser nicht oder sehr schwierig zersetzt wird.

Es sind besonders die Salze der Kohlensäure, der Borsäure und der Kieselsäure, welche bei der Zersetzung vermittelst wässriger Auflösungen anderer Salze einen Theil der Säure verlieren; der Verfasser hat wenigstens die Salze dieser Säuren hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser genauer untersucht, und wird in einer Reihe von Abhandlungen die Resultate dieser Untersuchungen der Akademie vorlegen.

Was das Verhalten des Wassers gegen *kohlensaure Salze* betrifft, so können bekanntlich nur wenige im neutralen Zustand dargestellt werden. Von den im Wasser unlöslichen kohlensauren Salzen sind es nur die Verbindungen der Kohlensäure mit den drei alkalischen Erden, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde, so wie die mit dem Silberoxyde und auch mit dem Quecksilberoxydul, welche aus den Auflösungen ihrer neutralen Salze durch Auflösungen neutraler kohlensaurer Salze als neutrale kohlensaure Verbindungen gefällt werden können. Die neutralen Salze der übrigen Oxyde werden durch neutrale kohlensaure Alkalien als basische Salze gefällt; aber immer enthält der Niederschlag Wasser, welches durch Erhitzung bis zu 100° C. und selbst durch noch höhere Temperaturen nicht fortgeht. Man muss daher diese Niederschläge gleichsam als Doppelsalze ansehen, die aus einer Base und zwei Säuren, der Kohlensäure und dem Wasser bestehen, welches letztere einen Theil der Kohlensäure austreiben kann. Man bemerkt das Entweichen derselben in den meisten Fällen deutlich, besonders beim Erhitzen, und wenn kein Uebermass des angewandten kohlensauren Alkalis angewandt worden ist. Wenn das Wasser Kohlensäure ausscheidet, so wird um so mehr von derselben ausgetrieben, je mehr das Wasser als chemische Masse wirken kann, das heisst, je grössere Quantitäten von ihm angewandt werden. Die Zusammensetzung des Niederschlags kann daher sehr verschieden sein.

Der Verfasser theilt darauf die Untersuchungen *über die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit der*

Magnesia mit. Aus den zahlreichen Versuchen hat sich ergeben, was auch schon mehrere Chemiker vorher beobachtet haben, dass durch Fällung der Auflösung eines Magnesiasalzes vermittelst kohlensauren Natrons Verbindungen entstehen, die 5 Atome Magnesia gegen 4 Atome Kohlensäure enthalten. Diese Verbindungen, sie mögen aus concentrirten oder verdünnten, aus kalten oder heissen Auflösungen gefällt werden, sind alle gleich zusammengesetzt, wenn sie bei 100° C. getrocknet worden waren. Sie enthielten dann alle 5 Atome Wasser. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali wird oft eine Verbindung erhalten, die gegen 4 Atome Magnesia, 3 Atome Kohlensäure enthält, welche aber beim Trocknen bei 100° C. Kohlensäure anzieht, und sich in die Verbindung von 5 At. Magnesia mit 4 At. Kohlensäure verwandelt, welche aber dann bei 100° C. ein Atom Wasser mehr zurückhält.

Werden diese Verbindungen bis zu 150°, 200° und selbst bis zu 300° C. erhitzt, so verlieren sie nur etwas Kohlensäure und verwandeln sich in die von 4 At. Magnesia mit 3 At. Kohlensäure. Die Menge des Wassers, welche bei diesen erhöhten Temperaturen zurückbleibt ist verschieden. Erst bei Rothglut geht alle Kohlensäure und alles Wasser fort, und es bleibt reine Magnesia zurück, welche bei Behandlung mit Wasser sich nicht erwärmt, und dasselbe nicht aufnimmt.

Die neutrale kohlensaure Magnesia kann bekanntlich mit Krystallwasser leicht erhalten werden, und hat die Zusammensetzung $\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$. Wird sie bis zu 100° C. erhitzt, so verliert sie nur 2 At. Wasser und wird $\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$. Vermehrt man aber die Menge des Wassers, übergiesst man das neutrale Salz mit Wasser, so wird schon bei einer Temperatur unter dem Kochpunkt des Wassers Kohlensäure ausgetrieben, und es verwandelt sich in jene Verbindungen, welche man aus den Magnesiasalzen durch Fällung vermittelst kohlensaurer Alkalien erhält. Erhitzt man das neutrale Salz $\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$ bis zu 200° C., so bleibt es noch neutral, verliert nur mehr Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $3\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}$. Erst bei 300° C. fängt die Verbindung an Kohlensäure zu verlieren, aber sehr langsam, und verliert dann Kohlensäure und Wasser zugleich. Nach einer Erhitzung von 4 Tagen, während welcher bisweilen

die Temperatur etwas höher, aber nie zur dunkelsten Rothglut stieg, war die Verbindung in $\dot{M}g\ddot{C} + \dot{M}g\dot{H} + 9\dot{M}g$ verwandelt worden, und würde wohl durch eine längere Erhitzung alle Kohlensäure und alles Wasser verloren haben. Diese durch eine Erhitzung von 300° C. erhaltene Magnesia erwärmte sich sehr stark, wenn sie in Berührung mit Wasser gebracht wurde. Die durchs Glühen, selbst durch schwaches Glühen erhaltene Magnesia hat also eine weit grössere Dichtigkeit, da sie sich in Berührung mit Wasser nicht erwärmt. — Es ist auffallend, dass die durch Fällung erhaltene Verbindung von Magnesiahydrat mit kohlensaurer Magnesia sich bei 300° C. anders verhält, als das wasserhaltige neutrale Salz.

Auch die wasserfreie neutrale kohlensaure Magnesia, die unter dem Namen von Magnesit in der Natur vorkommt, verliert durch eine Temperatur von 300° C. keine Kohlensäure, und verändert sich in ihrer Zusammensetzung nicht. Wird dieselbe aber im gepulverten Zustande mit Wasser gekocht, so wird Kohlensäure obgleich sparsam entwickelt, welche mit den Wasserdämpfen entweicht.

LXXI.

Zur Theorie der Cementstahlbereitung.

Von

Prof. *W. Stein.*

A. d. polytechn. Centralblatt vom Verf. mitgetheilt.

Eine wirklich wissenschaftliche Erklärung des Processes der Cementstahlbereitung scheint vor dem Jahre 1836 gar nicht versucht worden zu sein. Man begnügte sich mit der Vorstellung, dass der Kohlenstoff direct, als Kohle, an das Eisen übergehe, und gewöhnte sich, diesen Fall einer gegenseitigen chemischen Einwirkung zweier vollkommen fester Stoffe als eine einzige Ausnahme von der allgemein gültigen Regel *„corpora non agunt, nisi fluida“* zu betrachten. Im Jahre 1836 versuchte zuerst Arago in einem Vortrage, welchen er in der franz. Akad. d. Wissensch. hielt und der im Auszuge in Dinglers'

polyt. Journal, LX, S. 75, mitgetheilt ist, das Problem zu lösen, indem er nicht bloss den Process der Cementstahlbereitung, sondern auch den der Roheisenerzeugung zu erklären unternahm. Seine Erklärung beschränkt sich jedoch für den letzten Fall nur auf die Behauptung, dass die Gegenwart des Kohlenoxyds das Eisenoxyd reducire und für den ersteren auf eine blosse Präsumtion. Er sagt nämlich: „Das Eisen wird (bei der Cementstahlbereitung) in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas erhitzt, aber dieses Gas kann keinen Kohlenstoff an das Metall abgeben. Auf welche Art durchdringt nun aber der Kohlenstoff das Metall? — offenbar geschieht diess durch den Wasserstoff." — Die so aufgestellte Theorie genügte also durchaus nicht, denn sie erklärte in keiner Weise die Aufnahme des Kohlenstoffs durch das Eisen.

Durch die Versuche von Stammer*) ist bekannt geworden, dass das Kohlenoxyd allerdings im Stande ist, Kohlenstoff an das Eisen abzugeben; hätte Arago diese schon gekannt, so würde das Vorhandensein dieses Gases im Hohofen ihm zur Erklärung des Kohlenstoffs im Roheisen vollkommen ausreichend gewesen sein, und wenn seine Gegenwart auch in den Cementirkästen nachgewiesen worden wäre, so würde über seine Wirkung in denselben kein Zweifel obwalten.

In den Jahren 1845 und 1846 veröffentlichten zuerst Laurent und Leplay, und dann Gay-Lussac, ihre Ansichten über diesen Gegenstand. Die Ersteren stellten eine Theorie des Hohofenprocesses und der Cementation auf, indem sie erklärten, dass das Kohlenoxyd nicht bloss reducire, sondern auch Kohlenstoff an das Metall abgebe. Die letztere Annahme ist von ihrer Seite nur eine Hypothese, die sie später widerrufen, an ihre Stelle die setzend, dass der Kohlenstoff flüchtig sei und so als Kohlenstoffdampf wirke. Gay-Lussac**) sucht die Theorie der Vorgenannten zu widerlegen, oder vielmehr nachzuweisen, dass der Kohlenstoff auch im festen Zustande, vorausgesetzt, dass er sehr fein zertheilt sei, sowohl bei der Reduction als Cementation des Eisens wirke.

---

*) *Dissert. de oxydi carb. vi reducendi. Berolini*, 1850.

**) Dingler's Journal, CI, S. 122 ff.

Schon seit mehreren Jahren glaubte ich, von der Thatsache ausgehend, dass Ferrocyankalium weiches Eisen in Stahl verwandeln kann, es müsse auch bei der Cementstahlbereitung das Cyan als Ueberträger des Kohlenstoffs an das Eisen betrachtet werden*). In dieser Ansicht wurde ich bestärkt, als Bunsen die Beobachtung machte, dass im Hohofen eine grosse Menge Cyankalium vorhanden sei, denn es schien mir nun unzweifelhaft, dass auch das Roheisen seinen Kohlenstoff durch Cyan erhalte. Ich stellte deshalb Versuche mit gasförmigem Cyan sowohl, als mit Cyankalium in Dampfform an und fand in beiden Fällen, dass eine Verstählung von weichem Eisen bewirkt wurde.

1) 38,775 Grm. Eisendraht, in Stücken von 2—3'' Länge und der Dicke eines Federkieles, wurden in eine Porzellanröhre eingelegt und in der Glühhitze während einer halben Stunde Cyangas darüber geleitet. Die Entwickelung des Cyangases wurde dann, nachdem das Feuer entfernt war, noch kurze Zeit fortgesetzt, bis die Porzellanröhre sich etwas abgekühlt hatte, und hierauf das Eisen schnell in kaltes Wasser geworfen. Nach dem sorgfältigen Abtrocknen auf einem 60° warmen Sandbade wogen die Drahtstücke 38,920; das Gewicht derselben hatte mithin um 0,145, oder ungefähr 0,3% zugenommen. Auf dem Bruche zeigten die Drahtstücke einen Kern von fasrigem Eisen von dunkeler Farbe und eine Schale von weisser Farbe und feinkörnigem Gefüge; von der Feile wurde die Oberfläche nur schwer angegriffen und eine blank gemachte Stelle wurde durch einen Tropfen Salpetersäure dauernd schwarz gefärbt.

2) Cyankalium wurde in einen glühenden Tiegel gethan und dazu einige Drahtstücke von der in 1) erwähnten Art. Nach 10 Minuten wurden sie herausgenommen und abgelöscht. Auf der Oberfläche waren sie sehr weiss und so hart geworden, dass die Feile nicht griff. Auf dem Bruche zeigten sie ein sehr feines Korn und nur eine Spur des sehnigen Gefüges zeigte sich in der Mitte. Ein Tropfen Salpetersäure brachte einen schwar-

*) Diese Ansicht ist von mir schon vor mehreren Jahren in öffentlichen Vorträgen, auch neuerdings von Dr. R. Wagner sowohl in seiner technischen Chemie, als bei seiner Habilitation ausgesprochen worden.

zen Fleck hervor. Bei diesem Versuche waren indess nicht alle Stücke gleichmässig verändert.

3) In eine lange Verbrennungsröhre wurde an das eine Ende Eisendraht, an das entgegengesetzte Cyankalium gelegt und beide Enden durch Quecksilber passend abgesperrt. Nach dem Glühen, welches eine Viertelstunde gedauert haben möchte, war alles Cyankalium von seiner Stelle verschwunden und das Eisen zeigte sich, nach dem Ablöschen in Wasser, so hart, dass die Feile es nicht angriff. Zudem war die Oberfläche weiss, der Bruch feinkörnig, nur im Innern stellenweise sehnig, und Salpetersäure machte einen schwarzen Fleck.

Aus diesen Versuchen geht, was auch vorher kaum zu bezweifeln war, hervor, dass durch Cyangas sowohl, als durch Cyankalium, das weiche Eisen in Stahl *bei einer Temperatur* verwandelt werden kann, *die weit unter seinem Schmelzpunkte*, oder dem Punkte liegt, bei welchem es weich wird. Die Annahme nun, dass das Cyan bei der Cementstahlbereitung eine besonders wichtige Rolle spiele, wird übrigens auch noch dadurch unterstützt, dass bekanntermassen thierische Kohle ein weit wirksameres Cementirpulver ist, als Holzkohle; dass die Oberflächen- oder Insatzhärtung nach Rinmann*) am besten mit Hülfe eines Cementpulvers, bestehend aus 4 Th. Birkenkohlen, 3 Th. Russ und 1 Th. verkohltem Leder, erfolgt u. s. w. Seine Entstehung würde unter dem Einflusse eines metallischen Körpers aus seinen Elementen, seine Wirkungsweise aber so gedacht werden müssen, dass es zuerst entweder bei Abwesenheit von Kali nur Cyaneisen, oder bei Gegenwart von Kali Cyaneisenkalium bildet. In beiden Fällen wird dann weiter das Cyaneisen zersetzt in Kohlenstoffeisen und Stickstoff, welcher entweicht. Der entweichende Stickstoff würde die Veranlassung zur bekannten Blasenbildung beim Cementstahl sein und diese selbst wieder beweisen, dass das zunächst auf der Oberfläche durch die Zersetzung von Cyaneisen gebildete Kohleneisen im Momente seiner Entstehung erweicht oder dickflüssig gewesen sein muss. Der entweichende Stickstoff wird zum Theil sich von Neuem mit Kohlenstoff zu Cyan verbinden, zum Theil aber wohl entweichen und daraus liesse sich die Erfahrung er-

*) Karsten's Handbuch der Eisenhüttenkunde, IV, S. 400.

ären, dass das Cementpulver nach dreimaligem Gebrauche unuglich wird.

Indessen erscheint die eben entwickelte Theorie der Ceentstahlbildung nur für den Fall ohne Weiteres annehmbar, o das Cementpulver aus thierischer Kohle besteht oder solche ıthält, und es musste nachgewiesen werden, ob auch in jedem olzkohlenpulver die Bedingung zur Cyanbildung, oder irgend n anderer Stoff vorhanden sei, der das Cyan vielleicht vertren könnte. Um diess zu ermitteln, wurden folgende Versuche ıgestellt:

1) Es wurde in einer Probirröhre trocknes Kohlenpulver it Kalium nur einen Augenblick erhitzt und deutliche Mengen ›n Berlinerblau erhalten.

2) 8 Unzen lufttrocknes Kohlenpulver wurden in einer eiernen Flasche mit frisch ausgeglühtem und dann gelöschtem alkhydrat geglüht, das entwickelte Gas durch Salzsäure geleit und 13 Gran Salmiak erhalten.

3) Ebensoviel Kohlenpulver, auf gleiche Weise behandelt, eferte 19 Gran Salmiak.

4) 10 Unzen Kohlenpulver wurden mit 1 Unze reinem ohlensauren Kali in einem hessischen Tiegel mit auflutirtem eckel geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt, einedampft und mit Eisenchlorid versetzt. Aus dem entstandenen iederschlage wurde durch Salzsäure das Eisenoxyd entfernt nd im Rückstand eine Menge Berlinerblau erhalten, welche ach dem Glühen einen Rückstand von $^7/_{10}$ Gran hinterliess.

Die angeführten Gewichtsverhältnisse können keinen Anoruch auf Genauigkeit machen und sollen nur beweisen, dass ie Menge des Stickstoffs oder einer Stickstoffverbindung in den ntersuchten Kohlen eine wägbare ist. Die Versuche 1 und 4 eweisen aber zur Genüge, dass der in den Kohlen vorhandene tickstoff sehr leicht in Cyan verwandelt werden kann und der ersuch 4 lässt keinen Zweifel darüber zu, dass das schon von eaumur*) als das beste erkannte Cementirpulver, welches us 2 Russ, 1 Kohlenstaub, 1 Asche und $^1/_2$ Kochsalz bestand, urch Bildung von Cyankalium wirksam sein musste.

---

*) *Karsten's Handbuch* der Eisenhüttenkunde, IV, S. 489.

5) Kohlenpulver wurde in einer eisernen Flasche geglüht und das Gas in einem Pepy'schen Gasometer aufgefangen. Es wurde eine sehr bedeutende Menge Gas erhalten, welches mit kaum leuchtender, bläulichgelb gefärbter Flamme brannte. Von 4 Loth Holzkohlenpulver, welche den Raum von 16 Loth Wasser einnahmen, wurde eine Gasmenge erhalten, welche den Raum von 32,5 Pfd. Wasser erfüllte, mithin das 65fache Volumen. Dieses Gas enthielt Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff (Grubengas) und Stickstoff*). Die Kohlensäure wurde durch Kali ermittelt und ihre Menge betrug im Anfange der Entwicklung 6%, zu Ende derselben war sie gar nicht mehr in dem Gase vorhanden. Das Kohlenoxydgas wurde durch in Salzsäure gelöstes Kupferchlorür bestimmt und seine Menge zu 15% gefunden; auch dieses war in den letzten Gasportionen nicht mehr zu bemerken. Das Kohlenwasserstoffgas wurde durch Absorption mittelst Chlor und Aetzkali abgeschieden. Die Gesammtmenge des durch Chlor und Aetzkali absorbirten Gases betrug 70%. Dass dasselbe weder reines Wasserstoffgas noch schweres Kohlenwasserstoffgas enthalten habe, ist allerdings nur dadurch bestimmt worden, dass weder Chlor im Dunkeln, noch geschmolzenes Kalium etwas Namhaftes davon absorbirte. Phosphor brachte eben so wenig eine Volumverminderung hervor, es war sonach auch kein Sauerstoff vorhanden. Das Gas, welches nach Abscheidung der genannten Gasarten übrig blieb, unterhielt das Verbrennen nicht und musste sonach Stickstoff sein; seine Menge betrug 9%. Bunsen und Playfair haben bekanntlich früher schon beim Glühen von Kohlen ähnliche Resultate erhalten**), geben jedoch keinen Stickstoffgehalt an, was darin seinen Grund haben könnte, dass sie vielleicht eine ganz frische Kohle zu ihren Versuchen verwendeten.

Die angeführten Versuche beweisen, wie mir scheint, zur Genüge, dass auch die Holzkohle Stoffe in sich enthält, durch deren Gegenwart die Stahlbildung bei der Cementstahlbereitung sich erklären lässt. Da es nämlich bekannt ist, dass das Leuchtgas in der Cementstahlfabrikation zu benutzen ist, was eben nur

---

*) Ueber eine Anwendung dieses Gases als wohlfeiles Brennmaterial, anstatt Weingeist, soll später eine kurze Notiz gegeben werden.

**) Rammelsberg, Lehrb. der chem. Metallurg. S. 46.

darin seinen Grund haben kann, dass dieses Gas bei einer höhern Temperatur Kohlenstoff in sehr fein zertheiltem Zustande abscheidet, so folgt daraus von selbst, dass auch jedes andere Gas, welches sich bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise zersetzt, dem Leuchtgas ähnlich wirken muss. Dahin gehören aber das leichte Kohlenwasserstoff- und, nach Stammer's Versuchen, das Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Eisen. Diese beiden Gase sind es, welche bei der Bereitung des Cementstahles mittelst reiner Kohle, den Kohlenstoff in einem Zustande so feiner Zertheilung liefern, dass er vom glühenden Eisen aufgenommen werden kann. Indessen geht auf diesem Wege die Stahlbildung jedenfalls schwieriger von statten, als bei Gegenwart von Cyan, was ich durch Versuche mit Kohlenoxydgas einestheils selbst erprobt habe, womit es mir nicht gelang, unter denselben Verhältnissen Stahl zu erzeugen, unter welchen ich mittelst Cyan oder Cyankalium denselben mit Leichtigkeit erhalten hatte; was aber auch dadurch sehr deutlich zu erkennen ist, dass alle Sachverständigen darin übereinstimmen, dass durch Zusatz von Pottasche zur Holzkohle, oder durch Anwendung von thierischer Kohle ein besserer Stahl erhalten werde, als mit Holzkohle allein. Jedenfalls wird die Stahlbildung erleichtert und beschleunigt, wenn die zur Bildung von Cyankalium nöthigen Bedingungen erfüllt werden und darum ist es rationell, und, wie schon Reaumur auf empirischem Wege ermittelt hat, vortheilhaft, der Holzkohle Holzasche beizumischen. Auch bin ich fest überzeugt, dass ein mehrmals gebrauchtes Kohlenpulver, nachdem es einige Zeit an der Luft gelegen hat, mit Zusatz von Asche immer von Neuem wieder zum Cementiren benutzt werden kann, vorausgesetzt, dass die Kohle nicht durch oft wiederholtes Glühen ihre Fähigkeit, atmosphärische Luft zu absorbiren, verliert.

Die Erklärung der Carbonisation des Eisens im Hohofen ergiebt sich nach dem Angeführten von selbst. Hier wirken Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, so wie Cyankalium, gemeinschaftlich, ja es kann wohl sogar zugegeben werden, dass hier, so wie in allen Fällen, wo geschmolzenes Eisen mit Kohle in Berührung kommt, eine unmittelbare Aufnahme stattfindet. Für die Wirksamkeit des Cyankaliums scheint die verschiedene Beschaffenheit der Hohofengase in verschiedenen Höhen über der

Form ganz deutlich zu sprechen: Bunsen*) fand nämlich unter den Gasen des Hohofens von Veckerhagen

5¾′	über	der	Form	64,58%	Stickstoff
8¾′	„	„	„	61,45%	„
11¾′	„	„	„	63,89%	„
13⅓′	„	„	„	62,47%	„
14¾′	„	„	„	66,29%	„
16¼′	„	„	„	62,25%	„

Die Abnahme der Stickstoffmenge bei 8¾′ über der Form bis zu 14¾′ beweist, dass ein Process im Hohofen stattfindet, durch welchen ein Theil des Stickstoffs gebunden wird. Diess ist die Bildung von Cyankalium. Die plötzliche und auffallende Zunahme der Stickstoffmenge aber bei 16¼′, die in ähnlicher Höhe bei anderen Experimentatoren und anderen Hohöfen stets wieder vorkommt**), beweist eben so klar, dass ein Theil von irgendwie gebunden gewesenem Stickstoff plötzlich wieder frei geworden ist. Die Ursache hiervon liegt, wie ich nicht zweifle, darin, dass in den höheren Teufen des Schachtes, wo die Analysen wiederum eine Abnahme des Stickstoffgehaltes nachweisen, Ferrocyankalium gebildet wird, welches beim Niedergehen mit der Gicht sich zersetzt in Cyankalium, Kohleneisen und freien Stickstoff. Für die Wirksamkeit des Kohlenoxyds lässt sich aus den Hohofengasen schwieriger der Nachweis führen, weil die Zersetzung des Kohlenoxyds durch das Eisen in Kohlensäure und Kohle nicht so auffällig bemerkbar wird, da sofort wieder eine Reduction der Kohlensäure stattfinden muss; dagegen finden sich nur höchst geringe Mengen von Grubengas und Wasserstoff, was darin seine Erklärung findet, dass das erstere zersetzt und der freie Wasserstoff, wie nicht anders möglich, zu Wasser wird.

---

*) Rammelsberg, Lehrb. der chem. Metallurg. S. 109.

**) S. Rammelsberg a. a. O. S. 109, die Versuche von Langberg und Scheerer und S. 111 Bunsen's Versuche mit dem Hohofen von Alfreton.

LXXII.

Ueber die Anwesenheit des Ammoniaks in einer in einem Garten aufgefangenen atmosphärischen Luft.

Von

J. L. Lassaigne.

(*Compt. rend. XXXII*, 940.)

Es ist bekannt, dass mehrere Chemiker die Anwesenheit von Spuren von Ammoniak in der Luft gelten lassen und dass die Gegenwart dieses Körpers bereits im Regenwasser, so wie im Schnee und Hagel erkannt worden ist.

Die im vorigen Jahre von Ville unternommenen Untersuchungen einer bis 10 Meter oberhalb eines Gartenbodens aufgefangenen Luft, schienen jedoch zu beweisen, dass die Menge des in der Atmosphäre enthaltenen Ammoniaks ganz unnachweisbar oder fast null ist. Obgleich die von diesem Chemiker angegebenen Resultate nicht bestritten werden konnten, so liesse sich doch annehmen, dass die Luft, welche die Oberfläche des Bodens berührt und sich in unmittelbaren Contact mit den darauf sich entwickelnden Pflanzen befindet, unter diesen Verhältnissen vielleicht Abweichungen darbiete. Um diese Vermuthung zu bestätigen, wurde demnach der folgende Versuch in der Mitte des botanischen Gartens der *Ecole d'Alfort*, 150 Meter über dem Boden und entfernt von jeder Wohnung, unternommen.

Der angewandte Apparat war folgendermassen zusammengesetzt:

In einen *weiten*, senkrecht gehaltenen *Glascylinder*, welcher oben und unten mit mehrmals durchbohrtem Korke verschlossen war, wurde ein Fläschchen mit weiter Oeffnung gestellt, welches eine kleine Menge reiner Salzsäure enthielt. Dieser an einem Halter befestigte Apparat wurde in der Mitte des botanischen Gartens, und zum Schutze vor zu heissen Sonnenstrahlen unter Cypressen und Thuja's, vom ersten bis zum siebenten Juni sich selbst überlassen. Man untersuchte jeden Tag sorgfältig die äussere und innere Fläche des Cylinders. Drei Tage nach

Anfang des Versuches bemerkte man an seiner äusseren Oberfläche an der der Richtung des Windes, welche während der Dauer des Versuches eine nordöstliche war, entgegengesetzten Seite, einen leichten, weissen, pulverigen Anflug, der sich durch Reiben des Fingers ablöste und einen scharfen Geschmack besass. Vier Tage nach dieser ersten Beobachtung wurde der Apparat aus-einander genommen und die Aussenseite des Cylinders, an der sich der salzige Absatz verdichtet befand, mit einer kleinen Menge destillirten Wassers abgewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde in zwei Theile getheilt, der eine zeigte durch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart der Salzsäure in der Verbindung, der andere lieferte nach Zusatz von Platinchlorid und freiwilligem Verdampfen gelbe Krystalle von Platinsalmiak, welche kaltes Wasser nicht wieder löste. Die rückständige Waschflüssigkeit wurde in einem Uhrglase und unter einem weiten Trichter der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auf dem Boden des Glases blieb ein in durchsichtigen, dendritischen Nadeln krystallisirender Körper, welcher unter'm Mikroskop die Form des Chlorammonium zeigte.

Bei Anwendung des eben beschriebenen Apparates ist es leicht, sich die Bildung dieses Salzes zu erklären; in Folge des Entweichens der Salzsäure durch die in dem Korke des Cylinders angebrachten Oeffnungen, wird das Ammoniak verdichtet, welches die beständigen Luftströme den Wänden dieses Gefässes zuführen.

Die Verdichtung des Salmiak zeigte sich reichlicher an den der untern Oeffnung des Cylinders zunächst liegenden Stellen. Die Trockenheit der Luft begünstigte ohne Zweifel erwähnten Versuch, welcher auf eine so einfache Weise die Gegenwart kleiner Mengen von Ammoniak in der reinsten Luft, wie sie es inmitten eines Garten ist, offenbart.

Vor uns hatte Horsford die Gegenwart des Ammoniaks in der Luft nachgewiesen, und die Menge desselben bestimmt, indem er eine grosse Menge Luft über mit Salzsäure befeuchteten Asbest gehen liess.

Das von uns in Anwendung gebrachte Mittel beruht auf demselben Princip, es entdeckt das in der Luft verbreitete Ammoniak, bestimmt aber nicht das Verhältniss.

Wird dieser Apparat in die Häuser und in die verschiedenen von Thieren bewohnten Orte aufgestellt, so zeigt er eben so in kurzer Zeit die ammoniakalischen Ausdünstungen, welche sich bei einer Menge natürlicher und künstlicher chemischer Reactionen entwickeln.

LXXIII.
Ueber den Einfluss des Phosphors auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus einer der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilung.)

Die Ergebnisse meiner neueren Untersuchungen haben dargethan, dass eine Anzahl oxydirbarer Materien schon durch blosse Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas diesen Körper befähiget Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche er für sich allein nicht verursachen würde. In manchen solcher Fälle erhält man einen Theil des erregten Sauerstoffes frei oder nur locker an die oxydirbaren erregenden Materien gebunden. Ein Fall der ersten Art ist das Ozon, welches bei der Einwirkung des Phosphors auf atmosphärische Luft oder Sauerstoffgas zum Vorschein kommt; einen Fall der zweiten Art haben wir in dem Sauerstoff, welcher sich mit Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. vergesellschaftet und in diesem Verbindungszustande so erregt ist, dass er schon in der Kälte eben so kräftig wie das freie Ozon oxydirt.

Da der Phosphor durch diese eigenthümliche, gegen den gewöhnlichen Sauerstoff geäusserte Wirksamkeit vor allen Substanzen ähnlicher Art so sehr sich auszeichnet, so war ich begierig zu erfahren, wie viel Sauerstoff durch eine gegebene Menge Phosphor in den erregten Zustand versetzt, d. h. so verändert werden kann, dass derselbe Oxydationswirkungen hervor-

bringt, die der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein unter sonst gleichen Umständen nicht zu verursachen im Stande ist.

Das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau verhält sich, wie neulich schon bemerkt worden, gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff, wird aber vom erregten Sauerstoff, wie wir ihn im Ozon, in dem oxygenirten Terpentinöl u. s. w. kennen, leicht oxydirt (in Isatin übergeführt); ich glaubte daher meine Aufgabe vorerst am besten dadurch lösen zu können, dass ich die Menge meiner Normalindigolösung bestimmte, welche durch ein gegebenes Gewicht Phosphors bei Anwesenheit atmosphäricher Luft oder von Sauerstoffgas zerstört wird.

Zu diesem Behufe verfuhr ich in folgender Weise: 100 Gramme der Normalindigolösung vermischt mit eben so viel Wasser nebst 10 Grammen Phosphors wurden in einen etwa $1^1/_2$ Liter fassenden lufthaltigen Kolben gebracht und auf 45—50° C. erwärmt. Nun verschloss ich das Gefäss luftdicht, erhielt dasselbe auf der angegebenen Temperatur, schüttelte lebhaft Luft und Flüssigkeit zusammen und erneuerte während dieser Arbeit einige Male die Luft des Kolbens*).

Schon in wenigen Minuten war unter diesen Umständen die Indigolösung zerstört, d. h. gerade so braungelb geworden, als ob man sie mit Ozon, Chlor oder Chlorkalk behandelt hätte. Nachdem der Phosphor sich gesetzt, wurde davon die entbläuete Flüssigkeit abgegossen, 100 Grm. frischer Indigolösung und eben so viel Wasser in den phosphorhaltigen Kolben gebracht und verfahren, wie vorhin angegeben. Diese zweite Portion Indigolösung entbläuete sich eben so rasch, als diess die erste gethan und in der erwähnten Weise zerstörte ich nach und nach nicht weniger als 3300 Grm. Indigolösung, und noch immer war nicht aller Phosphor im Kolben verschwunden.

Da beim jedesmaligen Abgiessen der zerstörten Indigolösung vom Phosphor kleine Theile dieses Körpers, die in der Flüssigkeit

*) Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet Zerstörung der Indigolösung statt, wenn man letztere mit atmosphäricher Luft und zertheiltem Phosphor schüttelt, indem unter diesen Umständen eine merkliche Menge Ozon sich bildet; es wurde aber die Flüssigkeit in der Absicht erwärmt, um die Dauer dieses Versuches abzukürzen, weil nach meinen Erfahrungen *die Erzeugung* des Ozones bei der oben angegebenen Temperatur *ungleich rascher* als bei gewöhnlicher erfolgt.

schwebten, mit fort- und somit für die Erregung des Sauerstoffs verloren gingen, so setzte ich die Arbeit nicht so lange fort, bis aller Phosphor verbraucht war oder keine Indigolösung mehr zerstört wurde, sondern stellte einen neuen Versuch an in der Absicht, hierbei auch dem geringsten Verlust an Phosphor vorzubeugen. Anstatt 10 Gramme Phosphor brachte ich nur einen halben Grm. dieses Körpers in meinen Kolben nebst 100 Grammen Indigolösung mit eben so viel Wasser und verfuhr, wie eben beschrieben. Natürlich war unter diesen Umständen längeres Schütteln der Flüssigkeit mit der Luft erforderlich, um die 100 Gramme Indigolösung zu zerstören; in etwa einer halben Stunde erschien aber doch die Flüssigkeit vollkommen entbläut. Nun wurden weitere 100 Gramme Indigolösung nachgegossen und abermals unter mehrmaliger Lufterneuerung bis zur völligen Entbläuung geschüttelt, die nun noch viel später als das erste Mal eintrat.

Da jetzt nur noch eine sehr kleine Menge Phosphor in dem Kolben vorhanden war, so ging natürlich auch die Zerstörung der Indigolösung äusserst langsam von statten und deshalb wurde von nun an die Indigolösung nur Grammweise nachgegossen und dann immer so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit des Gefässes auch nicht den schwächsten Stich ins Grünliche, sondern eine rein tiefbraungelbe Färbung zeigte.

Nachdem im Ganzen 245 Gramme Indigolösung in der angegebenen Weise zerstört waren, konnte hiervon nicht die geringste Menge weiter entbläut werden; es fand sich nun aber auch keine Spur von Phosphor mehr in der Flüssigkeit vor.

Die völlige Abwesenheit des Phosphors wird an dem vollkommenen Hellbleiben der Luft des Kolbens erkannt, wenn dieselbe mit der erwärmten Flüssigkeit geschüttelt wird. Sind in dieser letzteren nur die geringsten Spuren Phosphor vorhanden, so wird die Luft des Kolbens beim Schütteln noch merklich neblicht. Daher ist auch die Grenze der Zerstörung der Indigolösung erreicht, wenn unter den angegebenen Umständen im Gefässe diese Nebel nicht mehr zum Vorschein kommen.

Aus dem Ergebniss unseres Versuches erhellt, dass dabei ein *Gewichtstheil Phosphor* so viel atmosphärichen Sauerstoff chemisch

erregte, als nöthig war, um 490 Gewichtstheile Indigolösung zu zerstören.

Diese Indigolösung ist nun so beschaffen, dass 100 Gramme derselben zu ihrer Zerstörung drei Gramme guten käuflichen Chlorkalkes erfordern, woraus folgt, dass die Menge des durch ein Grm. Phosphor chemisch erregten Sauerstoffs ein Bleichvermögen besitzt, gleich demjenigen von 14,7 Grammen besagten Chlorkalkes. Oder um die gleiche Sache anders auszudrücken: Ein Pfund Phosphor hat das Vermögen so viel Sauerstoff zu ozonisiren, dass damit allerwenigstens 4,9 Centner der Normalindigolösung vollständigst zerstört werden können. Ich sage „allerwenigstens"; denn wie sorgfältig auch der erwähnte Versuch ausgeführt wurde, so konnte doch nicht verhindert werden, dass bei der zuweilen stattfindenden Erneuerung der Luft des Kolbens einiges Ozon verloren ging.

Die absolute Menge des Sauerstoffes, welche durch ein gegebenes Gewicht Phosphor chemisch erregt wird, lässt sich allerdings aus dem Ergebniss des angestellten Versuches noch nicht ableiten, da die Menge des dabei zerstörten Indigos nicht bekannt ist; allein so viel sehen wir denn doch jetzt schon, dass ein kleines Gewicht Phosphor eine verhältnissmässig grosse Menge Ozon zu erzeugen vermag.

Es wird kaum der Bemerkung bedürfen, dass in unserem Versuch nicht nur das gelöste Indigoblau, sondern auch der dabei gebrauchte Phosphor durch erregten Sauerstoff oxydirt wurde, weshalb der ganze Betrag des erzeugten Ozons sich aus den Mengen dieses Körpers zusammensetzte, welche zur Oxydation der beiden genannten Substanzen dienten.

Neulich wurde von mir angegeben, dass 125 Gramme der Normalindigolösung zerstört werden, während ein Grm. der damit vermischten schweflichten Säure sich zu Schwefelsäure oxydirt, und vorhin haben wir gesehen, dass ein halber Grm. Phosphors während seiner Oxydation 245 Grm. der gleichen Indigotinctur zerstört. Hieraus ergiebt sich, dass das mittelbare indigozerstörende Vermögen des Phosphors nahe vier Mal grösser ist, als dasjenige der schweflichten Säure.

Diesser grosse, zwischen Phosphor und schweflichter Säure stattfindende Wirkungsunterschied lässt vermuthen, dass überhaupt gleiche Gewichte verschiedener erregenden Substanzen

verschiedene Mengen von Sauerstoff in den erregten Zustand versetzen und giebt zu der Frage Anlass: Worin der Unterschied dieser Wirksamkeit begründet sei. Ist es der verschiedene Grad der Oxydirbarkeit der erregenden Materien? Sind es die verschiedenen Sauerstoffmengen, mit denen sich gleiche Gewichte der oxydirbaren Materien chemisch verbinden, während letztere ihren erregenden Einfluss auf das gewöhnliche Sauerstoffgas ausüben? Oder ist es irgend ein anderes Verhältniss, welches den erwähnten Unterschied bedingt? Was den Phosphor und die schweflichte Säure betrifft, so nehmen gleiche Gewichte dieser Materien bei ihrer Umwandlung in phosphorichte und Phosphorsäure einerseits, in Schwefelsäure andererseits, sehr ungleiche Mengen Sauerstoff auf. 1000 Theile Phosphor erfordern 750 Theile Sauerstoff, um in phosphorichte Säure und 1250 Th. Sauerstoff, um in Phosphorsäure verwandelt zu werden, während 1000 Theile schweflichter Säure für ihre Ueberführung in Schwefelsäure nur 250 Theile Sauerstoff erheischen. Der Phosphor verbindet sich somit in dem einen Falle mit drei-, in dem anderen Falle mit fünf Mal so viel Sauerstoff, als diess ein gleiches Gewicht schweflichter Säure thut.

Würden sich nun die Mengen des erregten Sauerstoffes verhalten wie die Sauerstoffmengen, welche sich mit gleichen Gewichten verschiedener erregender Materien chemisch verbinden, so müsste ein Grm. Phosphor z. B. bei seiner Umwandlung in phosphorichte Säure drei-, und bei der Umwandlung in Phosphorsäure fünf Mal so viel Indigolösung zerstören als ein Grm. schweflichter Säure während der Ueberführung in Schwefelsäure.

Wie schon bemerkt, vermag ein Grm. schweflichter Säure 125 Grm. Indigolösung zu zerstören, während ein Grm. Phosphor 490 Grm. der gleichen Flüssigkeit zu entbläuen im Stande ist. Diese Mengen stehen nahe in dem Verhältniss von 1 : 4. Würde bei meinem Versuche die Hälfte des dabei verbrauchten halben Grammes Phosphor in PO_3, die andere Hälfte in PO_5 verwandelt worden sein, so hätte der zu diesen Oxydationen verwendete Sauerstoff ziemlich genau das Vierfache derjenigen Sauerstoffmenge betragen, welche nöthig ist, um ein halbes Grm. schweflichter Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Ich bin indessen weit entfernt, aus diesen wenigen Thatsachen *eine Antwort* auf die oben gestellte Frage herleiten zu

wollen; denn der Gegenstand, um den es sich handelt, ist noch viel zu dunkel und zu wenig untersucht, als dass wir darüber jetzt schon irgend etwas Sicheres zu sagen vermöchten. Und wenn ich die Grösse der Wirksamkeit des Phosphors und der schweflichten Säure mit den Sauerstoffmengen verglichen habe, welche gleiche Gewichte jener beiden Substanzen bei ihrer Oxydation aufnehmen, so wollte ich damit blos andeuten, dass möglicher Weise zwischen den verglichenen Erscheinungen ein ursächlicher Zusammenhang bestehen könnte.

LXXIV.

Ueber Asparaginsäure aus Aepfelsäure.

Piria fand vor einigen Jahren, dass das Asparagin das Amid der Aepfelsäure und dass die Asparaginsäure die entsprechende Aminsäure der Aepfelsäure sei*). Dessaignes gab ferner an, die Asparaginsäure aus Aepfelsäure durch Erhitzen des zweifach-äpfelsauren Ammoniaks darzustellen**). J. Wolff unternahm es nun (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 293), die Angaben von Dessaignes durch Ausführung der Arbeit und durch die Analyse zu begründen. Das zweifach-äpfelsaure Ammoniak wurde im Oelbade bei 170—190° erhitzt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickelten. Die röthlichweisse Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, bis sie weiss geworden und an das Wasser nichts mehr abgiebt. In diesem Wasser wird ein Körper gelöst, der sich beim Erkalten als ein feines Pulver abscheidet, das in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, auf Zusatz von Säure aber sogleich wieder gefällt werden kann. Diese Substanz war, wie aus der Analyse hervorging, offenbar nicht rein; es war mehr Wasser ausgetreten, als zur Bildung

*) Dies. Journ. XLIV, 71.

**) Dies. Journ. L, 289.

der Asparaginsäure erforderlich war; sie schien eine den Imiden entsprechende Verbindung zu sein: Die Formel:

$$\underbrace{C_8H_4O_8}_{\text{Aepfelsäure}} + NH_3 - 4HO = C_8H_3NO_4$$

erfordert 49,5 p. Ct. C; 3,1 p. Ct. H und 14,4 p. Ct. N; gefunden wurden 50,1 p. Ct. C; 4,1 p. Ct. H; 12,2 p. Ct. N. Die ausgewaschene Masse wurde längere Zeit mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, als die Lösung auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wurde, im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, und der in Wasser sehr leicht lösliche Rückstand, welcher noch die angewendete Mineralsäure chemisch gebunden enthält, in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Ammoniak neutralisirt und sodann die andere Hälfte wieder zugesetzt, worauf das Salz krystallisirt, was durch Zusatz von Alkohol beschleunigt wird. Es lässt sich auch die zur Trockne verdampfte Verbindung mit Kalk neutralisiren und der asparaginsaure Kalk mit Alkohol fällen und sodann das Kalksalz mit Oxalsäure zersetzen.

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Alkohol. Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Kalk- und Barytsalze krystallisiren nicht, sondern bilden zu gummiartige Massen, die bei 100° spröde werden. Mit Kupfersalzen giebt das Ammoniaksalz der Säure einen bläulichweissen Niederschlag. Das Silbersalz ist im Wasser wenig, im überschüssigen Ammoniak aber sehr leicht löslich.

Characteristisch ist es für die Säure, mit Salpetersäure oder Salzsäure zur Trockne abgedampft, eine im Wasser sehr leicht lösliche Verbindung einzugehen, welche die angewendete Mineralsäure in chemischer Verbindung enthält. Die Analyse stimmt übrigens vollkommen mit der Zusammensetzung der *Asparaginsäure* $C_8H_7NO_8$ überein.

LXXV.
Ueber die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in Zuckerkalk.

Von

A. Bobierre.

(*Compt. rend. XXXII*, 859.)

Ich machte die Beobachtung, dass die Gegenwart von Zuckerkalk in den Rückständen der Raffinerien die Lösung des phosphorsauren Kalkes bedeutend vermehrt.

Um diese Beobachtung zu controliren, nahm ich frisch gefällten phosphorsauren Kalk aus Knochen PO_5, 3CaO. Nach dem Waschen, Glühen und Pulvern brachte ich denselben mit einer Zuckerkalklösung von mittlerer Stärke zusammen. Derselbe Versuch wurde mit gallertartigem Phosphat ausgeführt. In beiden Fällen löste sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil des phosphorsauren Salzes nach Verlauf von ungefähr einer Stunde auf. Das gallertartige Phosphat hatte sich in grösserer Menge gelöst. Wenn man abfiltrirt, die Flüssigkeit abdampft und den Rückstand verbrennt, so erhält man eine weisse Masse, welche mit Salpetersäure und darauf mit Ammoniak behandelt, durchscheinende Flocken von phosphorsaurem Kalke giebt.

LXXVI.
Ueber die Saccharimetrie.

Von

Dubrunfaut.

(*Compt. rend. XXXII*, 857.)

Bei der Controle der optischen Saccharimetrie mittelst der Alkoholgährung zeigte sich, dass die Resultate stets ungenau waren, wenn die Flüssigkeiten einen Umdrehungscoefficienten *zeigten*, der sich von dem Coefficienten des reinen Zuckers *beträchtlich* entfernt. Die Differenz der Resultate betrug oft 5 p.C.

In der Absicht, die Quelle dieser Abweichungen zu erfahren, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, deren hauptsächlichste Resultate in Folgendem bestehen. Die Runkelrüben enthalten, wie schon von Rossignon angegeben worden ist, veränderliche Mengen von Asparagin, dessen unbekannte Entstehungsweise ohne Zweifel von dem Einfluss der Vegetation in oder ausserhalb des Bodens, oder von den Aufbewahrungsmethoden abhängig ist.

Reines Asparagin hat ein beträchtliches Rotationsvermögen nach links, das durch Alkalien nicht verändert wird; durch die Einwirkung von Säuren geht die Drehung nach rechts und zwar im Augenblicke des Mischens; ein Aequivalent Säure ist hinreichend, um die Drehung zu bewirken. Die Veränderung in der Drehung des Asparagins durch die Einwirkung der Säuren ist sicher das Resultat einer chemischen Verbindung in bestimmten Verhältnissen. Das Asparagin kann sich in den Runkelrüben bis zu der bedeutenden Quantität von 2—3 p. C. finden. Die Drehung des Asparagins nach links, die Umkehrung dieser Drehung nach rechts unter der Einwirkung von Säuren sind gerade den Drehungen des Zuckers entgegengesetzt und müssen deshalb bei der Bestimmung des Zuckers in Betracht gezogen werden, da ausserdem bedeutende Fehler entstehen können.

Die Gegenwart des Asparagins in den Runkelrüben ist auch bei der Zuckerfabrikation zu berücksichtigen. Die Erzeugung von Ammoniak in den Fabriken hängt sicher mit der Gegenwart des Asparagins zusammen, welches sich in Bedingungen befindet, welche seinem Zerfallen in Ammoniak und Asparaginsäure günstig sind.

Es entsteht nun die Frage, ob das Asparagin und die Asparaginsäure in dem Runkelrübenzucker und in dem Syrup nicht die Resultate der saccharimetrischen Versuche verändern können.

Von Interesse ist es ferner, zu erfahren, ob die Runkelrüben Aepfelsäure enthalten, wie von Payen und Braconnot angegeben worden ist. Da diese Säure ein nicht unbedeutendes Rotationsvermögen besitzt, so würde sie, wenn sie vorhanden ist, bei den Bestimmungen des Zuckergehaltes der Rüben nach der optischen Saccharimetrie eine wichtige Rolle spielen.

LXXVII.

Ueber Nitrobenzoylwasserstoff.

Von

C. Bertagnini.

(*Compt. rend. XXXII*, 688.)

Wenn man Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, so erhält man eine krystallisirte Substanz, welche durch die Formel

$$C_{14}H_5(NO_4)O_2$$

ausgedrückt wird und dem Benzoylwasserstoff entspricht, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt worden ist. Diese neue Substanz hat die Fundamentalreactionen der ursprünglichen Gruppe.

Unter anderen wird die fragliche Substanz durch oxydirende Mittel in

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4,$$

d. h. in Nitrobenzoësäure umgewandelt. Ammoniak giebt *Trinitrohydrobenzamid*

$$C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2;$$

Schwefelwasserstoff giebt die Verbindung:

$$C_{14}H_5(NO_4)S_2,$$

welche dem Sulfobenzoylwasserstoff Laurent's entspricht.

Preisaufgabe.

Die physikalisch-mathematische Klasse der Berl. Akademie hat aus der Cothenius'schen Stiftung folgende Preiaufgabe gestellt:

„Die Theorie des hydraulischen Mörtels ist bereits in vieler Hinsicht aufgeklärt worden. Sie beruht offenbar auf einer Bildung zeolithartiger Silicate. Noch kennt man aber das chemische Verhalten der Verbindungen, die sich bei Anwendung der verschiedenen Mörtel bilden, nicht genau genug. Die Akademie wünscht eine umfassende Arbeit über diesen Gegenstand und besonders eine nach zweckmässigen Methoden angestellte Untersuchung der Produkte der Mörtelbildung."

Die ausschliessende Frist für die Einsendung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche nach der Wahl der Bewerber, in deutscher, französischer oder lateinischer Sprache geschrieben sein können, ist der 1. März 1854. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf der Aussenseite des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung des Preises von 100 Dukaten geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnizischen Jahrestage im Monat Juli des Jahres 1854.

Literatur.

A system of mineralogy comprising the most recent discoveries etc. Illustrated by numerous wood cuts and four copper plates. By James D. Dana A. M. Third edition, rewritten, rearranged and enlarged. New-York and London: publ. by George P. Putnam. 1850. 8. 711 S.

Ueber den praktisch-chemischen Unterricht an höheren technischen Lehranstalten. Von Prof. Dr. Ed. Schweizer. Besonderer Abdruck aus dem Programm der zürcherischen Cantonschule. Zürich, Druck von Zürcher u. Furrer. 1851. 4. 22 S.

Löthrohrbuch. Eine Anleitung zum Gebrauch des Löthrohres nebst Beschreibung der vorzüglichsten Löthrohrgebläse. Für Chemiker, Mineralogen, Metallurgen, Metallarbeiter und andere Techniker, so wie zum Unterrichte etc. Von Dr. Theod. Scheerer, Prof. d. Chemie a. d. K. S. Bergakademie zu Freiberg. Mit Zusätzen versehener Abdruck zweier Aufsätze aus dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff, Wöhler, Kolbe. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck u. Verlag v. F. Vieweg & Sohn. 1851. 8. 113 S.

Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues nebst deren Bedeutung für die Praxis. Von Dr. Emil Wolff, der ökonomischen Societät zu Leipzig Chemiker u. Ehrenmitglied etc. Erster Band. Begründung u. Entwickelung der Naturwissenschaft des Ackerbaues. A. u. d. T.: Begründung und Entwickelung der Naturwissenschaft des Ackerbaues. Von Dr. E. Wolff. Leipzig, Verlag v. Otto Wigand. 1851. gr. 8. 635 S.

Hülfsbuch für den gewerblichen Chemiker oder Sammlung von Formeln, Regeln u. Tabellen der Mechanik, technischen Mineralogie u. Chemie. Zum Gebrauche bei Anlage und rationellem Betriebe von chemischen Fabriken, Salinen etc. Nach den neuesten Forschungen der technologischen Wissenschaften. Bearbeitet von Moritz Gerstenhöfer, technischer Chemiker. Mit 39 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, Baumgärtners Buchhandl. 1851. 8. 310 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkg. von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer. Herausgeg. v. Justus Liebig und Herm. Kopp. Für 1850. Zweites (Schluss-) Heft. Ausgeg. am 25. Aug. 1851. Giessen, J. Rickersche Buchhandl. 1851.

Jahrbuch der Landwirthschaft und der landwirthschaftl. Statistik f. d. Jahr 1849. Eine systematisch geordnete Darstellung der neuesten Erscheinungen im Gebiete des Acker- u. Wiesenbaues, der Viehzucht, der Thierheilkunde, der Hauswirthschaft, des Garten- und Weinbaues, der Fischerei etc. Begründet u. herausgeg. v. William Löbe. 3. Jahrgang. Leipzig, Verlag v. Otto Spamer. 1850. 8.

Lehrbuch der chemischen Technologie von Knapp. Zweiten Bandes 7. u. 8. Lieferg. Braunschweig, bei Vieweg & Sohn. 1851.

Druckfehler.

Folgende Druckfehler in der Abhandlung von J. Roth (Bd. LII, p. 346 u. ff.) sind zu verbessern:

p. 347,	Z. 3	v. o.	lies	geolog. statt zoolog.
„ „	„ 10	v. u.	„	ein Atom statt wie Atom.
„ 348,	„ 6	„ „	„	$\ddot{C}$ 0,346 statt $\ddot{C}$ 03,46.
„ „	„ 2	„ „	„	$\dddot{Si}$, $\dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$ = 0,2009 statt 20,09.
„ 350,	„ 1	v. o.	„	zelliges statt galliges.
„ „	„ 7	„ „	„	$\dot{H}$ 6,98 p. C. statt $\dot{H}$ 6,98.
„ 352,	„ 12	v. u.	„	2,679 statt 3,679.

Bd. LIII, p. 113, Z. 5 v. u. lies Mercaptanen statt Mercopharen.
„ „ 384 (u. Umschlag zu Heft 6) in der Ueberschrift lies Saamen statt Säure.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.











